

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-516705

(P2001-516705A)

(43)公表日 平成13年10月2日(2001.10.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

A 61 K 7/06  
7/135

識別記号

F I

A 61 K 7/06  
7/135

テマコード(参考)

4 C 0 8 3

審査請求 有 予備審査請求 有 (全107頁)

(21)出願番号 特願2000-511470(P2000-511470)  
(86) (22)出願日 平成9年9月17日(1997.9.17)  
(85)翻訳文提出日 平成12年3月17日(2000.3.17)  
(86)国際出願番号 PCT/US97/16406  
(87)国際公開番号 WO99/13844  
(87)国際公開日 平成11年3月25日(1999.3.25)

(71)出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー  
THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、  
プラザ(番地なし)  
(72)発明者 ティアン、ミンミン  
日本国兵庫県神戸市東灘区魚崎西町4-2  
-41 ナンバー 203  
(74)代理人 弁理士 曾我道照(外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 UV防御を提供する蛍光増白剤を包含するヘアケア組成物

(57)【要約】

(a) 約1～約420nmの波長間の吸光ピークで少なくとも約28,000のモル吸光係数を有する有効量の蛍光増白剤、(b) 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質を包含するヘアケア組成物が開示される。(a) 約1～約420nmの波長間の吸光ピークで少なくとも約28,000のモル吸光係数を有する有効量の蛍光増白剤、(b) 少なくとも約0.03μmの平均粒子サイズを有する散乱粒子、そして(c) 抗体を包含するヘアケア組成物も開示される。さらに、蛍光増白剤を毛髪に適用することによるUV線からの毛髪の防御方法も開示される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の：

- (a) 約1～約420nmの波長間の吸光ピークで少なくとも約28, 000のモル吸光係数を有する有効量の蛍光増白剤と、
- (b) 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質と、  
を包含するヘアケア組成物。

【請求項2】 担体をさらに包含する請求項1記載のヘアケア組成物。

【請求項3】 前記蛍光増白剤は少なくとも約50, 000のモル吸光係数を有する請求項1記載のヘアケア組成物。

【請求項4】 前記吸光ピークは約200～約420nmの波長間にある請求項1記載のヘアケア組成物。

【請求項5】 前記蛍光増白剤はポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリン、イミダゾールおよびそれらの混合物からなる群から選択される請求項1～4のいずれか1項記載のヘアケア組成物。

【請求項6】 以下の：

- (a) 約1～約420nmの波長間の吸光ピークで少なくとも約28, 000のモル吸光係数を有する有効量の蛍光増白剤と、
- (b) 少なくとも約0. 03μmの平均粒子サイズを有する散乱粒子と、
- (c) 担体と、  
を包含するヘアケア組成物。

【請求項7】 前記散乱粒子はシリコーン、油、抗菌剤、結晶沈澱防止剤、金属酸化物およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項6記載のヘアケア組成物。

【請求項8】 前記蛍光増白剤は少なくとも約50, 000のモル吸光係数を有する請求項6記載のヘアケア組成物。

【請求項9】 前記吸光ピークは約200nm～約420nmの波長間にある請求項6記載のヘアケア組成物。

【請求項10】 蛍光増白剤はポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリン、イミダゾールおよびそれらの混合物からなる群から選択される請求項6～9のいずれか1項記載のヘアケア組成物。

【請求項11】 前記散乱粒子は約0.03μm～約50μmの平均粒子サイズを有する請求項10記載のヘアケア組成物。

【請求項12】 前記散乱粒子は約0.1μm～約5.0μmの平均粒子サイズを有する請求項11記載のヘアケア組成物。

【請求項13】 約0.001重量%～約20重量%の前記蛍光増白剤を包含する請求項10記載のヘアケア組成物。

【請求項14】 約0.01重量%～約20重量%の前記散乱粒子を包含する請求項10記載のヘアケア組成物。

【請求項15】 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質をさらに包含する請求項10記載のヘアケア組成物。

【請求項16】 蛍光増白剤を毛髪に適用することによる紫外線からの毛髪の防御方法。

【請求項17】 前記蛍光増白剤はポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリン、イミダゾールおよびそれらの混合物からなる群から選択される請求項16記載の紫外線からの毛髪の防御方法。

【請求項18】 以下の：

(a) 約1～約420nmの波長間の吸光ピークで少なくとも約28,000のモル吸光係数を有する有効量の蛍光増白剤と、

(b) 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質と、を包含する組成物を毛髪に適用することによる紫外線からの毛髪の防御方法。

【請求項19】 以下の：

(a) 約1～約420nmの波長間の吸光ピークで少なくとも約28,0

0.0のモル吸光係数を有する有効量の蛍光増白剤と、

(b) 少なくとも約 $0.03\mu m$ の平均粒子サイズを有する散乱粒子と、

(c) 担体と、

を包含する組成物を毛髪に適用することによる紫外線からの毛髪の防御方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****[技術分野]**

本発明は、UV防御を提供する増白剤を包含するヘアケア組成物に関する。本発明はさらに蛍光増白剤および散乱粒子を含むヘアケア組成物に関する。

**【0002】****[発明の背景]**

紫外(UV)線照射は毛髪を損傷する一因子であることが知られている。ヘアケア組成物へのサンスクリーン剤の混入が、当業界で示唆されてきた。一般に、毛髪への適用のためのサンスクリーン剤は、毛髪に対する実在性、ならびにしばしばウォーターベースであるヘアケア処方物中の相溶性を要する。しかしながら、多くのサンスクリーン剤はこれらの要件を十分に満たさない。したがって、ヘアケア組成物中に含まれ得るサンスクリーン剤のレベルおよび／または毛髪上に沈着し得るサンスクリーン剤のレベルは限定されていた。その結果、従来にサンスクリーン剤を含有するヘアケア組成物は中等度のUV防御を提供できたに過ぎない。

**【0003】**

UV光による毛髪損傷は、外観が好ましくなく、毛髪が取り扱い難いと消費者には認識される。このような好ましくない外観としては、本来の色の変化および褪色、低光輝および低光沢が挙げられる。

**【0004】**

ダメージヘアの好ましくない外観を軽減するための一般的な方法は、毛髪を所望の色に染色することである。染毛は、比較的長い期間、消費者に安定した毛髪色を提供する。しかしながら、染毛は一般に時間がかかり、厄介で且つ面倒である。したがって、ヘアダイ製品は、毎日用いるには適切でない。染料は毛髪、頭皮および皮膚に対して化学的に苛酷でもあり得る。したがって、毛髪は染色によりさらに損傷され得る。

**【0005】**

ヘアケアの分野において蛍光増白剤(optical brightener)、あるいはそうでな

ければ蛍光増白剤(fluorescent whitening agent)、蛍光増白剤(fluorescent brightener)または蛍光染料(fluorescent dye)といった名称で記載される化合物の使用は、当業界で、例えば米国特許第3,658,985号、米国特許第4,312,855号、カナダ国特許第1,255,603号、米国特許第3,577,528号、英国特許第1,328,108号、南ア国特許出願第676,049号、欧州特許公開第87,060号および英国特許第2,307,639号において既知である。蛍光増白剤は、UV光を吸収し、そして可視光線の形態でエネルギーを再発光する物質の一類であって、この場合、紫外線吸光度は広範囲のスペクトルで相対的に強い。

#### 【0006】

前述に基づいて、UV光から毛髪を有效地に防御し得る、そして毛髪の好ましくない外観を軽減しながら毎日使用可能であるヘアケア組成物が必要である。

既存の技術はいずれも、本発明の長所および利益のすべてを提供しない。

#### 【0007】

##### [発明の概要]

本発明は、(a)少なくとも約28,000のモル吸光係数を有する有効量の蛍光増白剤と、(b)洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質と、を含むするヘアケア組成物に向けられる。

#### 【0008】

本発明は、(a)少なくとも約28,000のモル吸光係数を有する有効量の蛍光増白剤と、(b)少なくとも約0.03μmの平均粒子サイズを有する散乱粒子と、(c)担体と、を含むするヘアケア組成物にも向けられる。

#### 【0009】

本発明は、蛍光増白剤を毛髪に適用することによるUV光からの毛髪の防御方法にも向けられる。

本発明のこれらのそしてその他の特徴、態様および利点は、本発明の開示内容を読むことにより当業者に明らかになる。

#### 【0010】

##### [詳細な説明]

本明細書は、本発明を特に指示しそして明瞭に請求する特許請求の範囲で締めくくられるが、本発明は以下の説明からよりよく理解される、と考えられる。

パーセンテージはすべて、別記しない限り総組成物の重量による。比率はすべて、別記しない限り重量比である。本明細書中に言及される成分のパーセンテージ、比率およびレベルはすべて、別記しない限り、成分の実際量を基礎にしており、成分が市販製品として併合され得る溶媒、充填剤またはその他の物質を含まない。

#### 【0011】

本明細書中では、「包含する」とは、最終結果に影響を及ぼさないその他の工程およびその他の成分が付加され得ることを意味する。この用語は、「からなる」および「本質的に～からなる」という用語を含む。

引用された参考文献はすべて、その記載内容を援用して本文の一部とする。いかなる参考文献の援用も、特許請求した本発明に対する従来技術としての利用可能性についてのいかなる確定に関する承認ではない。

#### 【0012】

##### 蛍光増白剤

蛍光増白剤は、紫外線を吸収し、可視光線の形態でエネルギーを再発光する化合物である。特に、本明細書中で有用な蛍光増白剤は、約1 nm～約420 nmの波長の吸光度、好ましくは大吸光度ピークと、約360 nm～約830 nmの波長の発光、好ましくは大発光ピークとを有し、この場合、大吸光度ピークは大発光ピークより短い波長を有する。さらに好ましくは、本明細書中で有用な蛍光増白剤は、約200 nm～約420 nmの波長で大吸光度ピークを、約400 nm～約780 nmの波長で大発光ピークを有する。蛍光増白剤は、約360 nm～約830 nmの波長の可視範囲で小吸光度ピークを有することもあり得る。蛍光増白剤(optical brightener)は、当業界およびその他の産業において、その他の名称、例えば蛍光増白剤(fluorescent whitening agent)、蛍光増白剤(fluorescent brightener)または蛍光染料(fluorescent dye)といった名称で記載され得る。

#### 【0013】

本明細書中で有用な選定蛍光増白剤は、約1 nm～約420 nmの波長間の吸光ピークで少なくとも28,000、好ましくは少なくとも約50,000のモル吸光係数を有する。このようなモル吸光係数を有する蛍光増白剤は、比較的低いレベルで含まれる場合でさえ、毛髪に有効なUV防御を提供する。さらに、本明細書中で有用な選定蛍光増白剤は、広範囲のUVスペクトルで強い吸光度を有し、それにより遠UVおよび近UV領域の両方で有効なUV防御を提供する。

#### 【0014】

本明細書中で有用な蛍光増白剤のモル吸光係数は、当業界で既知の如何なるUV分光光度計によっても測定され得る。例えば、モル吸光係数は、2つのUV—可視光分光光度計、即ち、適切な濃度の蛍光増白剤の溶液を含入する1 cm光路長を備えクォーツ（石英）セルを用いる200～600 nmの波長を有するそれぞれShimazu UV-160およびUV-2200により測定される。モル吸光係数は、ピーク位置から得られる。

#### 【0015】

蛍光増白剤は、概して、これらの独特の特徴を提供する芳香族およびヘテロ芳香族系の構造を基礎にする。本発明で有用な蛍光増白剤は、本明細書中に後述するような基本構造により分類され得る。本明細書中で好ましい蛍光増白剤としては、ポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリンおよびイミダゾールが挙げられる。

好ましくは、選択された本発明の蛍光増白剤は、ヘアケア組成物の約0.001%～約20%、さらに好ましくは約0.01%～約10%のレベルで含まれる。

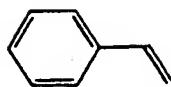
#### 【0016】

##### ポリスチリルスチルベン

ポリスチリルスチルベンは、2つまたはそれ以上の以下の基本構造：

#### 【0017】

##### 【化1】



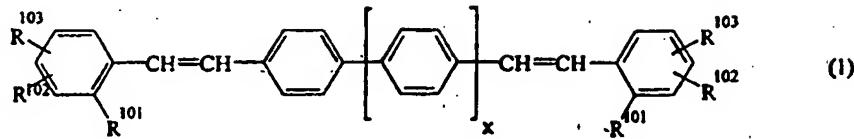
## 【0018】

を有する種類の化合物である。

本発明で有用なポリスチリルスチルベンとしては、式(1)、(2)および(3)を有するものが挙げられる：

## 【0019】

## 【化2】



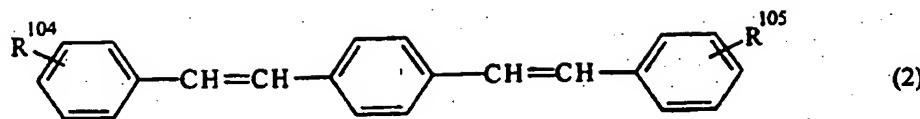
## 【0020】

(式中、 $R^{101}$ はH、OH、 $SO_3M$ 、 $COOM$ 、 $OSO_3M$ 、 $OP(OH)OM$

(ここで、MはH、Na、K、Ca、Mg、アンモニウム、モノー、ジー、トリ  
ーまたはテトラー- $C_1 \sim C_{30}$ のアルキルアンモニウム、モノー、ジーまたはトリ  
ー- $C_1 \sim C_{30}$ のヒドロキシアルキルアンモニウムまたは $C_1 \sim C_{30}$ のアルキルおよ  
び $C_1 \sim C_{30}$ のヒドロキシアルキル基の混合物により二または三置換されるアン  
モニウム；あるいは $SO_2N(C_1 \sim C_{30} \text{のアルキル})_2$ 、 $O-(C_1 \sim C_{30} \text{のアルキ  
ル})_2$ 、 $CN$ 、 $C_1$ 、 $COO(C_1 \sim C_{30} \text{のアルキル})$ 、 $CON(C_1 \sim C_{30} \text{のアルキ  
ル})_2$ または $O(CH_2)_3N^+(CH_3)_2X^-$ （ここで、 $X^-$ は塩化物、臭化物、ヨウ化  
物、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、グリコール酸、乳酸塩、アクリル酸塩、  
メタンホスホン酸塩、亜リン酸塩、ジメチルまたはジエチル亜リン酸塩陰イオン  
である）； $CN$ 、あるいは炭素数1～30のアルキルであり、 $R^{102}$ および $R^{103}$   
は独立に、H、 $SO_3M$ （ここで、Mは前記と同様である）であり、 $x$ は0また  
は1である；この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向  
を有する；好ましくは $x$ は1であり、 $R^{101}$ は $SO_3Na$ であり、 $R^{102}$ および $R^{103}$   
はHである；この場合、化合物はトランスー共平面配向を有する）；

## 【0021】

## 【化3】

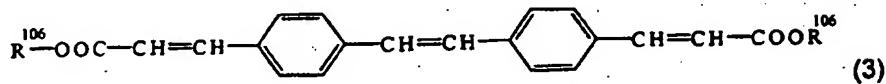


## 【0022】

(式中、R<sup>104</sup> および R<sup>105</sup> は独立に、CN、COO (C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキル)、CONHC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキルまたはCON (C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル)₂であって、この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向を有し、好ましくはR<sup>104</sup> および R<sup>105</sup> は2-シアノであって、この場合、化合物はトランスー共平面配向を有する) ; ならびに、

## 【0023】

## 【化4】



## 【0024】

(式中、各R<sup>106</sup> は独立にHまたは炭素数1～30のアルキルであって、この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはトランスー共平面配向を有する)。

## 【0025】

適切なポリスチリルスチルベンとしては、チノパル(Tinopal) CBS-Xの商品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能なジナトリウム-1,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビスフェニル (C. I. 蛍光増白剤351)、ウルトラフォア(Ultraphor) RNの商品名でBASFから入手可能な1,4-ビス(2-シアノスチリル)ベンゼン (C. I. 蛍光増白剤199) が挙げられる。

## 【0026】

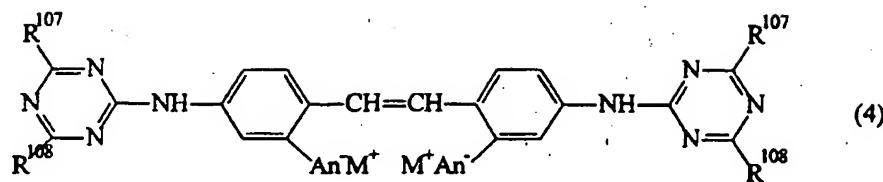
トリアジンスチルベン

トリアジンスチルベンは同一分子中にトリアジンおよびスチルベン構造の両方を有する種類の化合物である。

本発明で有用なトリアジンスチルベンとしては、下記式(4)を有するものが含まれる：

【0027】

【化5】



【0028】

式中、R<sup>107</sup> および R<sup>108</sup> は独立に、フェニルアミノ、モノーまたはジスルホン化フェニルアミノ、モルホリノ、N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>、N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)、NH<sub>2</sub>、N(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル)<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Cl、NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>SO<sub>3</sub>H または NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>OH であり、An- はカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩またはリン酸塩の陰イオンであり、M は前述と同様であって、この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向を有する；好ましくは、R<sup>107</sup> が 2, 5-ジスルホフェニルアミノで、各 R<sup>108</sup> がモルホリノである；あるいは各 R<sup>107</sup> が 2, 5-ジスルホフェニルアミノで、各 R<sup>108</sup> が N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> である；あるいは R<sup>107</sup> が 3-スルホフェニルアミノで、各 R<sup>108</sup> が NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) または N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> である；あるいは各 R<sup>107</sup> が 4-スルホフェニルで、各 R<sup>108</sup> が N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> であって、各々の場合、スルホ基は SO<sub>3</sub>M (ここで、M はナトリウムである) である；この場合、化合物はトランスー共平面配向を有する)。

【0029】

適切なトリアジンスチルベンとしては、チノパルUNPA-GXの商品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能な 4,4'-ビス-[ (4-アニリノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ] スチルベン-2,2'-ジスルホン酸、チノパルAMS-GXの商品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能な 4,4'-ビス-[ (4-アニリノ-6-モルホリン-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ] スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネート、チノパル5BM-GXの商品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能な 4,4'-ビス-[ (4-アニリノ-6-(2-ヒドロキシエチル

) メチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル) アミノ] スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネート、4,4'-ビス-[ (4,6-ジアニリノ-1,3,5-トリアジン-2-イル) アミノ] スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネート、4,4'-ビス-[ (4-アニリノ-6-メチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル) アミノ] スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネート、4,4'-ビス-[ (4-アニリノ-6-エチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル) アミノ] スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネートおよび4,4'-ビス-(4-フェニル-1,2,3-トリアゾール-2-イル) スチルベン-2,2'-ジスルホン酸が挙げられる。

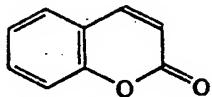
## 【0030】

ヒドロキシクマリン

ヒドロキシクマリンは、以下の基本クマリン構造を有し、少なくとも1つのヒドロキシ部分を有する種類の化合物である：

## 【0031】

## 【化6】

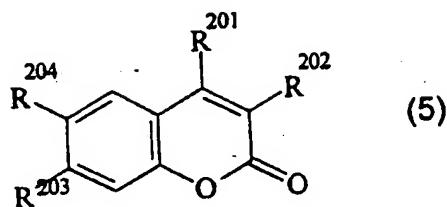


## 【0032】

本発明で有用なヒドロキシクマリンとしては、式(5)を有するものが含まれる：

## 【0033】

## 【化7】



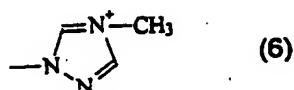
## 【0034】

(式中、R<sup>201</sup>はH、OH、Cl、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>COOH、CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>HまたはCH<sub>2</sub>OP(OH)OHであり、R<sup>202</sup>はH、フェニル、COO

-C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキル、グルコース、または下記式(6)の基であり：

【0035】

【化8】



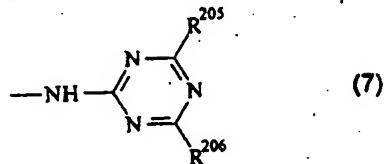
【0036】

R<sup>203</sup> はOHまたはO-C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルであり、およびR<sup>204</sup> はOHまたは

O-C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキル、グルコシドまたは下記式(7)の基であり：

【0037】

【化9】



【0038】

(式中、R<sup>205</sup> およびR<sup>206</sup> は独立に、フェニルアミノ、モノーまたはジスルホン化フェニルアミノ、モルホリノ、N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>、N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)、NH<sub>2</sub>、N(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキル)<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>、NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>SO<sub>3</sub>HまたはNH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>OHである)。

【0039】

適切なヒドロキシクマリンとしては、Wako Chemicalsから入手可能な6-, 7-ジヒドロキシクマリン、Wako Chemicalsから入手可能な4-メチル-7-ヒドロキシクマリン、Wako Chemicalsから入手可能な4-メチル-6-, 7-ジヒドロキシクマリン、Wako Chemicalsから入手可能なエスクリンおよびWako Chemicalsから入手可能なウンベリフェロン(4-ヒドロキシクマリン)が挙げられる

【0040】

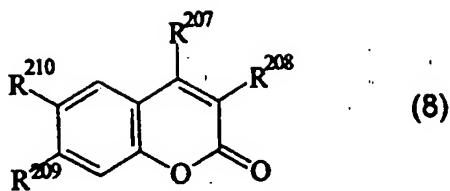
#### アミノクマリン

アミノクマリンは、基本クマリン構造を有し、少なくとも1つのアミノ部分を有する種類の化合物である。

本発明で有用なアミノクマリンとしては、式(8)を有するものが含まれる：

【0041】

【化10】



【0042】

(式中、R<sup>207</sup>はH、C<sub>1</sub>、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>COOH、CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>HまたはCH<sub>2</sub>OP(OH)OHであり、R<sup>208</sup>はH、フェニルまたはCOO—C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルであり、R<sup>209</sup>およびR<sup>210</sup>は独立に、H、NH<sub>2</sub>、N(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキル)₂、NHC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルまたはNHCOOC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルである)。

【0043】

適切なアミノクマリンとしては、カルコフルオル(Calcofluor)－RWPの商品名でBASFから入手可能な4-メチル-7, 7'-ジエチルアミノクマリン、カルコフルオル-L Dの商品名でBASFから入手可能な4-メチル-7, 7'-ジメチルアミノクマリンが挙げられる。

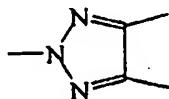
【0044】

トリアゾール

トリアゾールは、以下の基本構造を有する種類の化合物である：

【0045】

【化11】

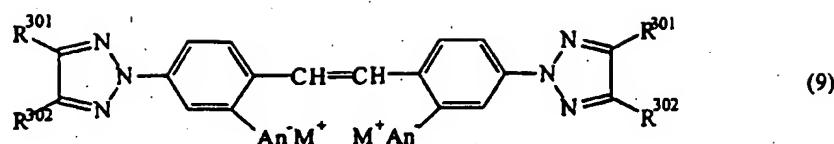


【0046】

本発明で有用なトリアゾールとしては、式(9)～(12)および(15)～(20)を有するものが挙げられる：

【0047】

【化12】

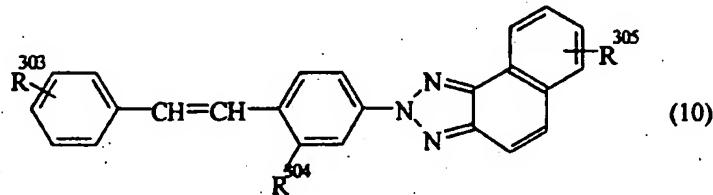


【0048】

(式中、R<sup>301</sup>およびR<sup>302</sup>は独立に、H、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキル、フェニルまたはモノスルホン化フェニルであり、A<sub>n</sub>およびMは前記と同様であって、この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向を有する；好ましくはR<sup>301</sup>はフェニルであり、R<sup>302</sup>はHであり、Mはナトリウムであって、この場合、化合物はトランスー共平面配向を有する)；

【0049】

【化13】

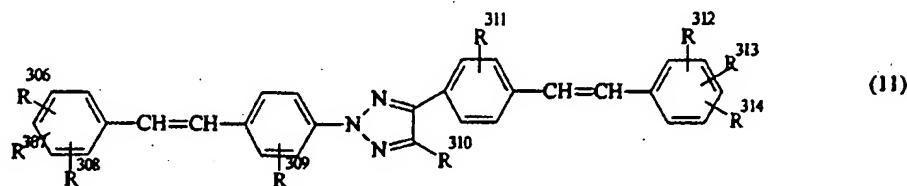


【0050】

(式中、R<sup>303</sup>はHまたはC<sub>1</sub>であり、R<sup>304</sup>はSO<sub>3</sub>M、SO<sub>2</sub>N(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキル)₂、SO<sub>2</sub>OフェニルまたはCNであり、R<sup>305</sup>はH、SO<sub>3</sub>M、COOM、OSO<sub>3</sub>MまたはOP(OH)OMであり、Mは前記と同様であって、この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向を有する；好ましくはR<sup>303</sup>およびR<sup>305</sup>はHであり、R<sup>304</sup>はSO<sub>3</sub>M(ここで、MはNaである)であって、この場合、化合物はトランスー共平面配向を有する)；

【0051】

【化14】



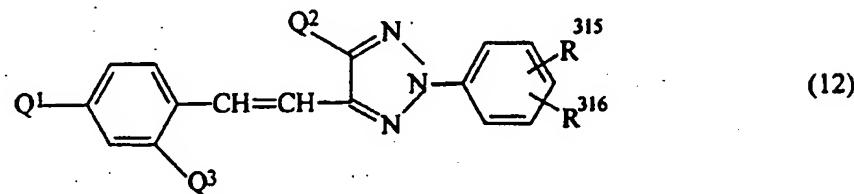
## 【0052】

(式中、 $R^{306}$  および  $R^{312}$  は各々独立に、H、スルホン酸基あるいはそれらの塩、エステル若しくはアミドであるか、カルボン酸基あるいはそれらの塩、エステル若しくはアミドであるか、シアノ基、ハロゲン原子、非置換または置換のアルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキル、アルコキシ、アラルキル、アリール、アリールオキシ、アラルコキシまたはシクロアルキル基、2～3個の窒素原子若しくは1個の酸素原子および、1若しくは2個の窒素原子を含有する非置換または置換の5員複素環式環を示すか、あるいはそれらは  $R^{307}$  および  $R^{313}$  と一緒にになって、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、メチレンオキシメチレンオキシ、トリメチレン、テトラメチレン、プロペニレン、ブテニレン若しくはブタジエニレン基を示し、 $R^{307}$  および  $R^{313}$  は各々独立に、H、スルホン酸基あるいはそれらの塩、エステル若しくはアミドであるか、カルボン酸基あるいはそれらの塩、エステル若しくはアミド、シアノ基、ハロゲン原子、非置換または置換のアルキルまたはアルコキシ基を示すか、あるいは  $R^{306}$  および  $R^{312}$  と一緒にになって、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、メチレンオキシメチレンオキシ、トリメチレン、テトラメチレン、プロペニレン、ブテニレンまたはブタジエニレン基を示し、 $R^{308}$  および  $R^{314}$  は各々独立に、H、ハロゲン原子あるいは非置換または置換アルキル基を示し、 $R^{309}$  および  $R^{311}$  は各々独立に、H、ハロゲン原子、シアノ基、スルホン酸基あるいはそれらの塩、エステルまたはアミドであるか、またはカルボン酸基、あるいはそれらの塩、エステルまたはアミドを示し、 $R^{310}$  は独立に、H、ハロゲン原子、シアノ基、スルホン酸基あるいはその塩、アルキル基、好ましくはヒドロキシ、炭素数1～30のアルコキシ、シアノ、ハロゲン、カルボキシ、スルホン酸基、アルコキシ部分が炭素数1～30のカルバルコキシ、フェニルまたはフェノキシを示し；アルコキシ基はヒドロキシ、炭素数1～30のアルコキシ、シアノ、ハロゲン、カルボキシ、アルコキシ部分の炭素数が1～30のカルバルコキシ、フェニルまたはフェノキシにより置換され得る；フェニル、フェニルアルキルまたはフェノキシ基はハロゲン、シアノ、カルボキシ、アルコキシ部分の炭素数が1～30のカルバルコキシ、スルホ、あるいは各々炭素数1～30のアルキルまたはアルコキシにより置換され得る；この

場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向を有し、考え得るシクロアルキル基は、好ましくは炭素数1～30のアルキルにより置換され得るシクロヘキシルおよびシクロペンチル基である；考え得る5員複素環式環は炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン、フェニル、カルボキシ、アルコキシ部分が炭素数1～30であるカルバルコキシ、シアノ、ベンジル、炭素数1～30のアルコキシ、フェノキシまたはスルホを置換基として含有し得る一方で、トリアゾールおよびオキサゾール基の2つの隣接置換基と一緒に置換または非置換融合ベンゼン核を形成し得るv-トリアゾール、オキサゾールまたは1, 3, 4-オキシアゾール基であって、この場合、化合物はトランスー共平面配向を有する）；

【0053】

【化15】

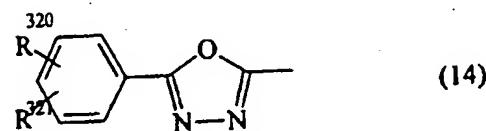
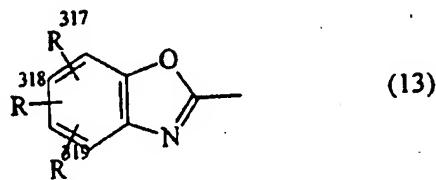


【0054】

(式中、Q<sup>1</sup>は環系（13）または（14）を意味し：

【0055】

【化16】



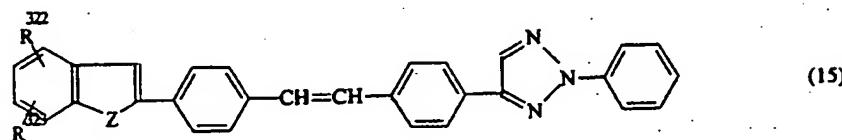
【0056】

R<sup>317</sup> はH、炭素数1～30のアルキル、シクロヘキシル、アルキル部の炭素数が1～30のフェニルアルキル、フェニル、炭素数1～30のアルコキシまたはC1を示すか、あるいはR<sup>318</sup>と一緒にになって炭素数3～30のアルキレンを

示し、R<sup>318</sup> はHまたは炭素数1～30のアルキルを示すか、またはR<sup>317</sup>と一緒に  
になって炭素数3～30のアルケンを示し、R<sup>319</sup> はHまたはメチルを示し、  
R<sup>320</sup> はH、炭素数1～30のアルキル、フェニル、炭素数1～30のアルコキ  
シまたはO1を示し、あるいはR<sup>321</sup>と一緒にになって融合ベンゼン環を示し、R<sup>3</sup>  
<sup>21</sup> はHまたはC1を示すか、あるいはR<sup>320</sup>と一緒にになって融合ベンゼン環を示  
し、R<sup>315</sup> はH、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のアルコキシまた  
はC1を示し、R<sup>316</sup> はHまたはC1を示し、Q<sup>2</sup>はH、C1、炭素数1～30の  
アルキルまたはフェニルを示し、Q<sup>3</sup>はHまたはC1を示す；この場合、化合物  
はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはトランスー共平面  
配向を有する）；

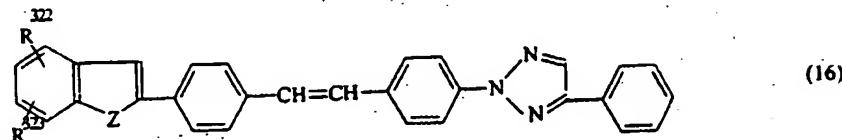
## 【0057】

## 【化17】



## 【0058】

## 【化18】

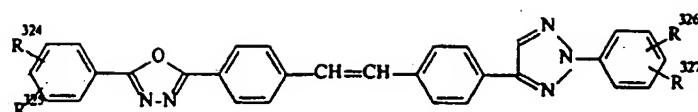


## 【0059】

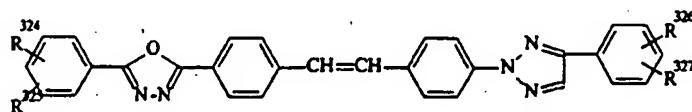
（式中、R<sup>322</sup> はH、C1、メチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシルまた  
はメトキシを示し、R<sup>323</sup> はHまたはメチルを示し、ZはOまたはSを示す；こ  
の場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはト  
ランスー共平面配向を有する）；ならびに、

## 【0060】

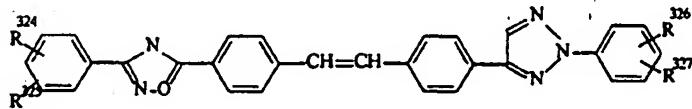
## 【化19】



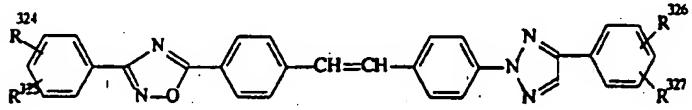
(17)



(18)



(19)



(20)

## 【0061】

(式中、R<sup>324</sup> はH、C1、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のフェニルアルキル、フェニルまたは炭素数1～30のアルコキシを示し、あるいはR<sup>324</sup> はR<sup>325</sup> と一緒にになって融合ベンゼン基を示し、R<sup>325</sup> はHまたはメチルを示すか、R<sup>325</sup> はR<sup>324</sup> と一緒にになって融合ベンゼン基を示し、R<sup>326</sup> はH、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のアルコキシ、C1、炭素数1～30のカルバロキシまたは炭素数1～30のアルキルスルホニルを示し、R<sup>327</sup> はH、C1、メチルまたはメトキシを示す；この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはトランスー共平面配向を有する)。

## 【0062】

適切なトリアゾールとしては、チノバルRBSの商品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能な2-(4-スチリル-3-スルホフェニル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール(C.I. 蛍光増白剤46)が挙げられる。

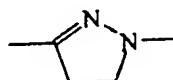
## 【0063】

ピラゾリン

ピラゾリンは、以下の基本構造を有する種類の化合物である：

## 【0064】

## 【化20】

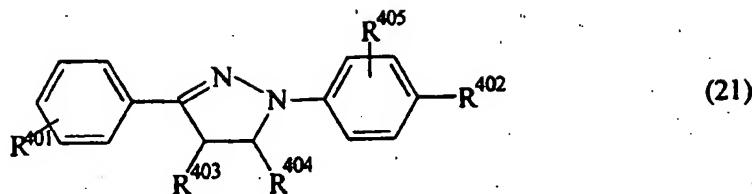


## 【0065】

本発明で有用なピラゾリンとしては、式(21)～(23)を有するものが挙げられる：

## 【0066】

## 【化21】



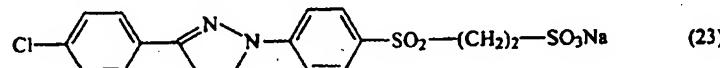
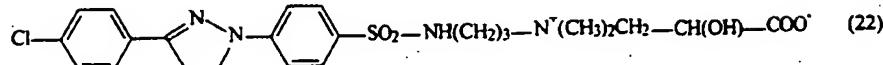
## 【0067】

(式中、R<sup>401</sup>はH、C1またはN(C1～C<sub>30</sub>のアルキル)<sub>2</sub>であり、R<sup>402</sup>はH、C1、SO<sub>3</sub>M、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH-(C1～C<sub>30</sub>のアルキル)、COO-C1～C<sub>30</sub>のアルキル、SO<sub>2</sub>-C1～C<sub>30</sub>のアルキル、SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>N<sup>+(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>またはSO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>N<sup>+</sup>H(C1～C<sub>30</sub>のアルキル)<sub>2</sub>An-であり、R<sup>403</sup>およびR<sup>404</sup>は同一もしくは異なっていて、各々がH、C1～C<sub>30</sub>のアルキルまたはフェニルであり、R<sup>405</sup>はHまたはC1である；An-およびMは前述と同様であり、好ましくはR<sup>401</sup>はC1で、R<sup>402</sup>はSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>H(C1～C<sub>4</sub>のアルキル)<sub>2</sub>An-（式中、An-は亜リン酸塩である）であり、R<sup>403</sup>、R<sup>404</sup>およびR<sup>405</sup>は各々Hである）；そして、式(22)および式(23)は以下の通りである。

。

## 【0068】

## 【化22】



## 【0069】

適切なピラゾリンとしては、ブランコフォア(Blankophor)DCBの商品名でBayerから入手可能な1-(4-アミドスルホニルフェニル)-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリン(C.I.蛍光増白剤121)、1-[4-(2-スル

ホエチルスルホニル)フェニル]-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリン、  
 1-[4-(2-スルホエチルスルホニル)フェニル]-3-(3,4-ジクロロ-6-メチルフェニル)-2-ピラゾリン、1-<4-{N-[3-(N,N,N-トリメチルアンモニオ)プロピル]アミドスルホニル}フェニル>-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリンメチルスルフェートおよび1-<4-{2-[1-メチル-2-(N,N-ジメチルアンモニオ)エトキシ]エチルスルホニル}フェニル>-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリンメチルスルフェートが挙げられる。

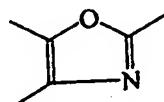
## 【0070】

オキサゾール

オキサゾールは、以下の基本構造を有する種類の化合物である：

## 【0071】

## 【化23】

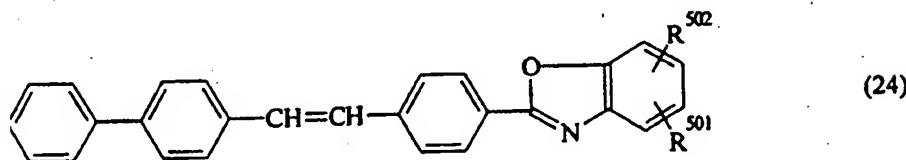


## 【0072】

本発明で有用なオキサゾールとしては、式(24)、(25)、(26)および(27)を有するものが挙げられる：

## 【0073】

## 【化24】

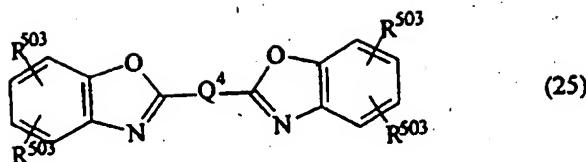


## 【0074】

(式中、R<sup>501</sup>およびR<sup>502</sup>は独立に、H、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルまたはS<sub>O2</sub>-C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルであって、この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向を有する；好ましくはR<sup>501</sup>は4-CH<sub>3</sub>であり、R<sup>502</sup>は2-CH<sub>3</sub>であって、この場合、化合物はトランスー共平面配向を有する)；

## 【0075】

【化25】

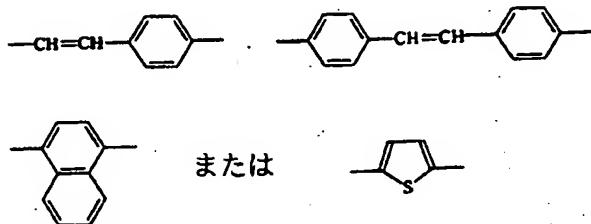


【0076】

(式中、R<sup>503</sup>は独立に、H、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-フェニル、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルまたはCOO-C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキル、好ましくはHであり、Q<sup>4</sup>は-C(H)-；

【0077】

【化26】

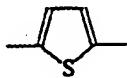


【0078】

好ましくは

【0079】

【化27】

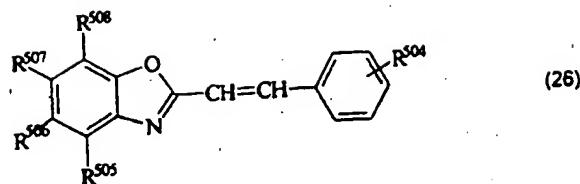


【0080】

であるか、各環中の基R<sup>503</sup>の一方は2-メチルであり、基R<sup>503</sup>の他方Hであり、Q<sup>4</sup>は-C(H)=CH-である；あるいは各環中的一方の基R<sup>503</sup>は2-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であり、基R<sup>503</sup>の他方はHである；この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向、好ましくはトランス-共平面配向を有する）；

【0081】

【化28】

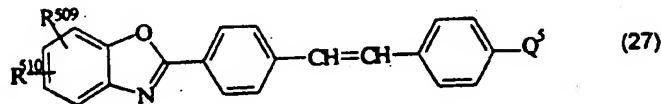


## 【0082】

(式中、R<sup>504</sup> は CN、Cl、COO-C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> のアルキルまたはフェニルである；R<sup>505</sup> および R<sup>506</sup> は融合ベンゼン環を形成するのに必要な原子であるか、あるいは R<sup>506</sup> および R<sup>508</sup> は独立に、H または C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> のアルキルである；R<sup>507</sup> は H、C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> のアルキルまたはフェニルである；この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向を有する；好ましくは R<sup>504</sup> は 4-フェニル基であり、R<sup>505</sup> ~ R<sup>508</sup> の各々は H である；この場合、化合物はトランス-共平面配向を有する)；ならびに、

## 【0083】

## 【化29】



## 【0084】

(式中、R<sup>509</sup> は H、Cl、炭素数 1~30 のアルキル、シクロヘキシリル、アルキル部分の炭素数が 1~3 のフェニルアルキル、フェニルまたは炭素数 1~30 のアルコキシを示し、R<sup>510</sup> は H または炭素数 1~30 のアルキルを示し、Q<sup>5</sup> は以下の基を示す：

## 【0085】

## 【化30】



## 【0086】

(式中、R<sup>511</sup> は H、炭素数 1~30 のアルキル、炭素数 1~30 のアルコキシ

、C<sub>1</sub>、炭素数1～30のカルバルコキシ、非置換スルファモイルあるいは炭素数1～30のアルキルまたはヒドロキシアルキルにより一置換または二置換されたスルファモイルを示すか、あるいは炭素数1～30のアルキルスルホニルを示す；この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはトランスー共平面配向を有する))。

## 【0087】

適切なオキサゾールとしては、4,4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)スチルベンおよび2-(4-メトキシカルボニルスチリル)ベンズオキサゾールが挙げられる。

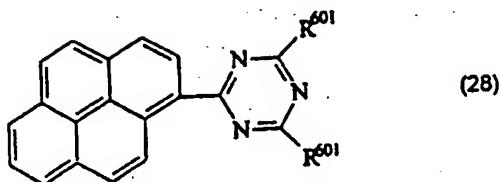
## 【0088】

ピレン

本発明で有用なピレンとしては、式(28)および(29)を有するものが挙げられる：

## 【0089】

## 【化31】

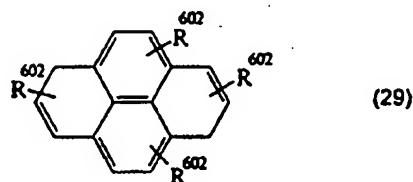


## 【0090】

(式中、R<sup>601</sup>は各々独立に、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルコキシ、好ましくはメトキシである)；および

## 【0091】

## 【化32】



## 【0092】

(式中、R<sup>602</sup> は各々独立に、H、OHまたはSO<sub>3</sub>M (式中、Mは前記と同様である)、スルホン化フェニルアミノまたはアニリノである)。

### 【0093】

適切なピレンとしては、フルオライト(Fluolite) XMFの商品名の2, 4-ジメトキシ-6-(1'-ピレニル)-1, 3, 5-トリアジン(C. I. 蛍光増白剤179)、8-ヒドロキシ-1, 3, 6-ピレントリスルホン酸(D & C グリーンNo. 8)および3-ヒドロキシ-5, 8, 10-トリスルファニリックピレンが挙げられる。

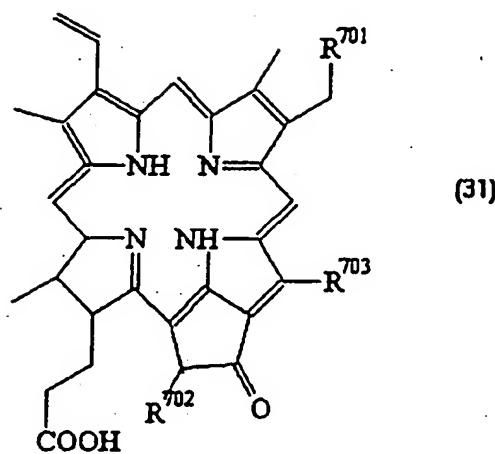
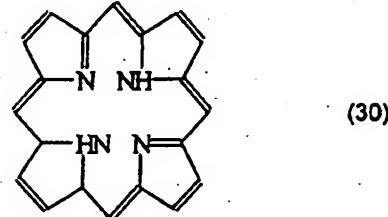
### 【0094】

#### ポルフィリン

本発明で有用なポルフィリンとしては、式(30)、(31)および(32)を有するものが挙げられる：

### 【0095】

#### 【化33】



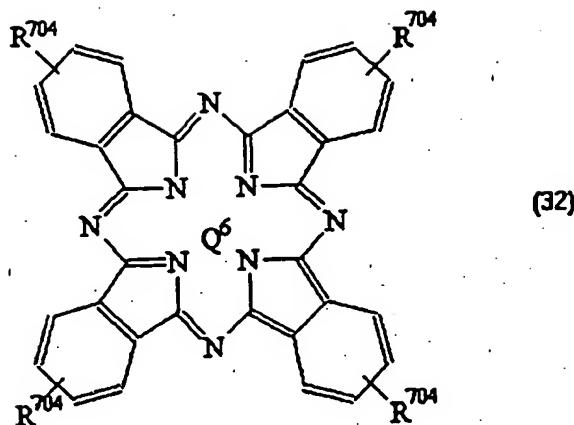
### 【0096】

(式中、R<sup>701</sup> はCH<sub>3</sub>またはCHOであり、R<sup>702</sup> はHまたはCOOC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>のアルキルであり、R<sup>703</sup> はHまたは炭素数1~30のアルキル基である)；なら

びに

【0097】

【化34】



【0098】

(式中、R<sup>704</sup>は各々独立に、H、SO<sub>3</sub>M、COOM、OSO<sub>3</sub>MまたはOPO(OH)OM（ここでMは前記と同様である）、ハロゲン化物または炭素数1～3のアルキルであり；Q<sup>6</sup>はCu、Mg、Fe、Cr、Coまたは陽イオン電荷を有するそれらの混合物である）。

適切なポルフィリンとしては、Wako Chemicalsから入手可能なポルフィリンおよびWako Chemicalsから入手可能な第二銅フタロシアニンが挙げられる。

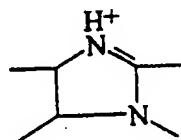
【0099】

イミダゾール

イミダゾールは、以下の基本構造を有する種類の化合物である：

【0100】

【化35】

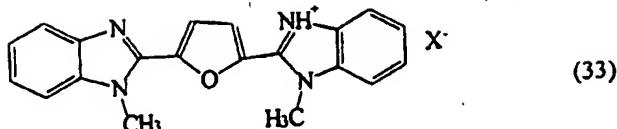


【0101】

本発明で有用なイミダゾールとしては、式(33)を有するものが挙げられる

【0102】

【化36】



【0103】

(式中、X<sup>-</sup>は前記と同様である)

【0104】

適切なイミダゾールとしては、C. I. 蛍光増白剤352、またはCiba Specialty Chemicalから入手可能なUvtex ATの商品名を有するものが挙げられる。

【0105】

蛍光増白剤を含む本明細書中の本発明のヘアケア組成物は、3つの領域で毛髪に利点を提供する。第一に、本明細書中では蛍光増白剤は、上述で詳述したように、紫外線を吸光することにより紫外線から毛髪を防御する。第二に、蛍光増白剤は、本明細書中では、可視範囲の発光により毛髪の色を変える。第三に、蛍光増白剤は、本明細書中では、可視範囲の発光により毛髪の艶を増強する。

【0106】

ヘアケア活性物質

本発明のヘアケア組成物は、製品の形態および機能を特徴付けする構成成分を包含する。本明細書で有用な製品形態としては、そのすべてがリンスオフまたはリーブオン便益を意図され得るシャンプー、コンディショナー、トリートメント、ムース、スプレー、ローション、ゲルおよびクリーム製品が挙げられるが、これらに限定されない。ここで有用な製品機能は、クリーニング、コンディショニングおよびスプレー製品を含むが、これらに限定されない。これらの製品を製造するために、洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質が包含される。ヘアケア活性物質およびそれらのレベルは、製品の所望の特徴によって、当業者に選択される。

【0107】

### 洗浄性界面活性剤

本明細書中では組成物は、洗浄性界面活性剤を含み得る。洗浄性界面活性剤は、本明細書中では、毛髪をクレンジングするのに適したものである。本明細書中で有用な洗浄性界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、両性および双性イオン性界面活性剤ならびに非イオン性界面活性剤が挙げられる。

洗浄性界面活性剤は、存在する場合には、好ましくは組成物の約0.01重量%～約7.5重量%のレベルで含まれる。2つまたはそれ以上の界面活性剤を用い得る。

#### 【0108】

##### 陰イオン性界面活性剤

本明細書中で有用な陰イオン性界面活性剤のとしては、アルキルおよびアルキルエーテルスルフェートが挙げられる。これらの物質は、それぞれ式 $\text{ROSO}_3\text{M}$ および $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{SO}_3\text{M}$ （式中、Rは炭素数約8～約30のアルキルまたはアルケニルであり、xは1～約10であり、Mは水素または陽イオン、例えばアンモニウム、アルカノールアンモニウム（例えばトリエタノールアンモニウム）、一価金属陽イオン（例えばナトリウムおよびカリウム）、または多価金属陽イオン（例えばマグネシウムおよびカルシウム）である）を有する。好ましくは、Mは、陰イオン性界面活性剤構成成分が水溶性であるよう選択されるべきである。単数または複数の陰イオン性界面活性剤は、クラフト温度が約15℃以下、好ましくは約10℃以下、さらに好ましくは約0℃以下であるよう選択されるべきである。陰イオン性界面活性剤が本発明の組成物中に溶解することも好ましい。

#### 【0109】

クラフト温度は、イオン性界面活性剤の溶解度が結晶格子エネルギーおよび水和熱により確定されるようになる点を指し、温度の上昇に伴って溶解度がシャープで不連続的に増大する点に対応する。各種類の界面活性剤は、それ独自のクラフト温度を有する。イオン性界面活性剤に関するクラフト温度は、概して、当業界で周知でありかつ理解されている（例えば、Myers, Drew, Surfactant Science and Technology, pp.82-85, VCH Publishers, Inc. (New York, New York, US

A) 1988 (ISBN 0-89573-399-0) 参照) (この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする)。

#### 【0110】

上述のアルキルおよびアルキルエーテルスルフェートでは、好ましくは、Rはアルキルおよびアルキルエーテルスルフェートの両方において、約8～約18の炭素数を有する。アルキルエーテルスルフェートは、典型的には炭素数が約8～約24である、エチレンオキシドと一価アルコールの縮合生成物として生成される。アルコールは、脂肪、例えばヤシ油、パーム油、獸脂（タロウ）等から得ることができ、またはアルコールは合成であり得る。ヤシ油およびパーム油から得られるラウリルアルコールおよび直鎖アルコールが、本明細書中では好ましい。このようなアルコールを、1～約10、特に約3モル比のエチレンオキシドと反応させて、例えばアルコール1モル当たり平均3モルのエチレンオキシドを有するその結果生じた分子種の混合物を硫酸塩にし、中和する。

#### 【0111】

用い得るアルキルエーテルスルフェートの特定の例は、ココナツアルキルトリエチレングリコールエーテルスルフェート；獸脂アルキルトリエチレングリコールエーテルスルフェートおよび獸脂アルキルヘキサオキシエチレンスルフェートのナトリウムおよびアンモニウム塩である。非常に好ましいアルキルエーテルスルフェートは、個々の化合物の混合物を包含するものであり、前記混合物は炭素数約8～約16の平均アルキル鎖長および1～約4モルのエチレンオキシドの平均エトキシ化度を有する。このような混合物は、0重量%～約20重量%のC<sub>12-13</sub>の化合物、約60重量%～約100重量%のC<sub>14-15-16</sub>の化合物、0重量%～約20重量%のC<sub>17-18-19</sub>の化合物、約3重量%～約30重量%のエトキシ化度0の化合物、約45重量%～約90重量%のエトキシ化度1～約4の化合物、約10重量%～約25重量%のエトキシ化度約4～約8の化合物および、約0.1重量%～約1.5重量%のエトキシ化度が約8より大きい化合物も包含する。

#### 【0112】

その他の適切な陰イオン性界面活性剤は、一般式 [R<sup>1</sup>-SO<sub>3</sub>-M] (式中、

$R^1$ は、炭素数約8～約24、好ましくは約8～約18の直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族炭化水素基からなる群から選択され、Mは本節に前述した通りである)の有機硫酸反応生成物の水溶性塩である。このような界面活性剤の例は、メタン系の炭化水素の有機硫酸反応生成物の塩、例えば炭素数約8～約24、好ましくは約8～約18のイソマー、ネオマーおよびn-パラフィン、ならびに既知のスルホン化法、例えば漂白および加水分解により得られるスルホン化剤、例えば $S O_3^-$ 、 $H_2 S O_4^-$ である。アルカリ金属およびアンモニウムスルホン化 $C_{8-18}$ のn-パラフィンが好ましい。

#### 【0113】

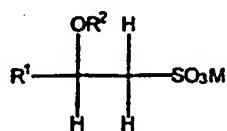
さらにその他の適切な陰イオン性界面活性剤は、イセチオン酸でエステル化され、水酸化ナトリウムで中和された脂肪酸の反応生成物であり、この場合、例えば脂肪酸はヤシ油またはパーム油から得られる;あるいは脂肪酸が例えばヤシ油から得られる場合は、メチルタウリドの脂肪酸アミドのナトリウムまたはカリウム塩である。その他の同様の陰イオン性界面活性剤は、米国特許第2,486,921号、第2,486,922号および第2,396,278号(これらの記載内容をすべて、援用して本文の一部とする)に記載されている。

#### 【0114】

シャンプー組成物中に用いるのに適した別の種類の陰イオン性界面活性剤は、 $\beta$ -アルキルオキシアルカンスルホネートである。これらの化合物は、以下の式を有する:

#### 【0115】

#### 【化37】



#### 【0116】

(式中、 $R^1$ は炭素数約6～約20の直鎖アルキル基であり、 $R^2$ は炭素数約1(好ましい)から約3の低級アルキル基であり、Mは本明細書中に前述したとおりである)。シャンプー組成物中に用いるのに適した多数のその他の陰イオン性界

面活性剤が、McCutcheon's, Emulsifiers and Detergents, 1989 Annual, published by M.C. Publishing Co. および米国特許第3,929,678号（これらの記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に記載されている。シャンプー組成物中に用いるための好ましい陰イオン性界面活性剤としては、アンモニウムラウリルスルフェート、アンモニウムラウレススルフェート、トリエチルアミンラウリルスルフェート、トリエチルアミンラウレススルフェート、トリエタノールアミンラウリルスルフェート、トリエタノールアミンラウレススルフェート、モノエタノールアミンラウリルスルフェート、モノエタノールアミンラウレススルフェート、ジエタノールアミンラウリルスルフェート、ジエタノールアミンラウレススルフェート、ラウリックモノグリセリドナトリウムスルフェート、ナトリウムラウリルスルフェート、ナトリウムラウレススルフェート、カリウムラウリルスルフェート、カリウムラウレススルフェート、アンモニウムココイルスルフェート、アンモニウムラウロイルスルフェート、ナトリウムココイルスルフェート、ナトリウムラウロイルスルフェート、カリウムココイルスルフェート、カリウムラウリルスルフェート、トリエタノールアミンラウリルスルフェート、トリエタノールアミンラウリルスルフェート、モノエタノールアミンココイルスルフェート、モノエタノールアミンラウリルスルフェート、ナトリウムトリデシルベンゼンスルホネートおよびナトリウムデシルベンゼンスルホネート、ならびにそれらの混合物が挙げられる。

#### 【0117】

本明細書中で用いるためのその他の陰イオン性界面活性剤としては、多親水性陰イオン性界面活性剤が挙げられる。「多親水性」とは、本明細書中では、親水性の性質を提供する少なくとも2個の親水性基を有する界面活性剤を意味する。本明細書中で有用な多親水性界面活性剤は、分子中に少なくとも2個の親水性基を有するものだけであり、1個の親水性基を有するだけのものは包含しないものとする。1分子の多親水性陰イオン性界面活性剤は、本明細書中では、同一親水性基または異なる親水性基を包含し得る。特に、多親水性陰イオン性界面活性剤は、カルボキシ、ヒドロキシ、スルフェート、スルホネートおよびホスフェートからなる群から選択される少なくとも1つの基を包含する。適切な多親水性陰イ

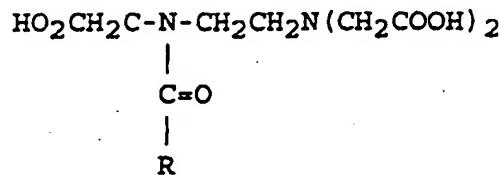
オン性界面活性剤は、少なくとも1つのカルボキシ、スルフェートまたはスルホネート基を包含するものであり、さらに好ましくは少なくとも1つのカルボキシ基を包含するものである。

### 【0118】

多親水性陰イオン性界面活性剤の例としては、N-アシル-L-グルタメート、例えばN-ココイル-L-グルタメートおよびN-ラウロイル-L-グルタメート、ラウリイミノジプロピオネート、N-アシル-L-アスパルテート、ジ-(N-ラウロイルN-メチルタウレート)、ポリオキシエチレンラウリルスルホスクシネート、ジナトリウムN-オクタデシルスルホスクシネート；ジナトリウムラウリルスルホスクシネート；ジアンモニウムラウリルスルホスクシネート；テトラナトリウムN-(1,2-ジカルボキシエチル)-N-オクタデシルスルホスクシネート；ナトリウムスルホコハク酸のジアミルエステル；ナトリウムスルホコハク酸のジヘキシルエステル；およびナトリウムスルホコハク酸のジオクチルエステル、ならびに2-ココアルキルN-カルボキシエチルN-カルボキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウロアンフォヒドロキシプロピルスルホネート、ココグリセリルエーテル塩、ココグリセリドスルフェート、ラウロイルイセチオネート、ラウロアンフォアセテート、並びに次式を有するものが含まれるが、これらに限定されない：

### 【0119】

### 【化38】



### 【0120】

(式中、Rは炭素数8~18のアルキルである)。その他の多親水性陰イオン性界面活性剤としては、炭素数約10~約24のオレフィンスルホネートが挙げられる。「オレフィンスルホネート」という用語は、本明細書で用いる場合、反応で形成された任意のスルホンが加水分解されて、対応するヒドロキシアルカン

スルホネートを生じるような条件下で、非錯化三酸化硫黄を用いた $\alpha$ -オレフィンのスルホン化とその後の酸性反応混合物の中和により生成され得る化合物を意味する。三酸化硫黄は液体または気体であり得るし、通常は（しかし、必ずというわけではない）、不活性希釈剤により、例えば液体形態で用いられる場合には液体SO<sub>2</sub>、塩素化炭化水素等により、あるいは气体形態で用いられる場合には空気、窒素、气体SO<sub>2</sub>等により希釈される。オレフィンスルホネートが得られる $\alpha$ -オレフィンは、炭素数約8～約24、好ましくは約10～約16のモノ-オレフィンである。好ましくは、それらは直鎖オレフィンである。真のアルケンスルホネートおよび、ある割合のヒドロキシアルカンスルホネートの他に、反応条件、反応体の割合、出発オレフィンの性質およびオレフィンストック中の不純物、ならびにスルホン化工程中の副反応によって、オレフィンスルホネートは少量のその他の物質、例えばアルケンジスルホネートを含有し得る。前記の種類の特定の $\alpha$ -オレフィンスルホネート混合物は、米国特許第3,332,880号（Pflau mer and Kessler、1967年7月25日発行）（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に記載されている。

#### 【0121】

別の種類の多親水性陰イオン性界面活性剤は、アミノ酸化合物の基本的な化学構造を有する、即ち天然アミノ酸の1つの構造構成成分を含有する界面活性剤であるアミノ酸界面活性剤である。いくつかの界面活性剤は多親水性陰イオン性界面活性剤およびアミノ酸界面活性剤の両方とみなされ得る、と当業者に理解されている。これらの界面活性剤は、適切な陰イオン性界面活性剤である。

#### 【0122】

アミノ酸界面活性剤の例としては、N-ココイルアラニネット、N-アシル-N-メチル- $\beta$ -アラネット、N-アシルサルコシネット、N-アルキルアミノプロピオネットおよびN-アルキルイミノジプロピオネットが挙げられるが、これらに限定されず、特定の例としては、N-ラウリル- $\beta$ -アミノプロピオン酸またはそれらの塩、およびN-ラウリル- $\beta$ -イミノージプロピオネット、N-アシル-DL-アラニネット、ナトリウムラウリルサルコシネット、ナトリウムラウロイルサルコシネット、ラウリルサルコシン、ココイルサルコシン、N-ア

シル-N-メチルタウレート、ラウロイルタウレートおよびラウロイルラクチレートが挙げられる。

#### 【0123】

適切な市販の陰イオン界面活性剤は、商品名アミソフト(AMISOFT) CT-12SのN-アシル-L-グルタメート、商品名アミライト(AMILITE) GCK-12のN-アシルカリウムグリシン、商品名アミソフトLS-11のラウロイルグルタメート、および商品名アミライトACT12のN-アシル-DL-アラニート(供給元Ajinomoto)；商品名アスパラック(ASPARACK)およびAASのアシルアスパルテート(供給元Mitsubishi Chemical)；ならびに商品名ED3Aのアシル誘導体(供給元Hampshire Chemical Corp.)である。

#### 【0124】

任意に、陰イオン性界面活性剤の対イオンは、多価陽イオンであり得る。これらの陰イオン性界面活性剤は、後述するような陽イオン性コンディショニング剤および多価金属陽イオンとともに、組成物中でコアセルベートを形成することが判明している。陽イオン性コンディショニング剤は、単一製品から毛髪を清浄しつつ状態調節するシャンプーを提供するために本発明の組成物中に含まれ得る。

#### 【0125】

コアセルベート処方物は、分子量、構成成分濃度および相互作用するイオン性構成成分の比率、イオン強度、陽イオン性および陰イオン性構成成分の電荷密度、pHおよび温度といった種々の判定基準によっている。コアセルベート系およびこれらのパラメーターの作用は、当業界で知られている。

#### 【0126】

あるレベルでの陰イオン性界面活性剤および多価金属陽イオンがコアセルベート相中で陽イオン性コンディショニング剤とともに存在することは特に有益である、と考えられる。組成物中に形成されるコアセルベートは、コアセルベートが多量の水で希釈されるときに、即ちシャンプーを濯ぎ落とすときに、毛髪に容易に沈着すると考えられる。

#### 【0127】

理論に縛られることなく、コアセルベートは本発明のシャンプー組成物に2つ

の大きな効果を提供する、と考えられる。第一に、それは組成物の臨界ミセル濃度（以後、「CMC」）を低減する。CMCの低減は、表面張力の低減と、それによる起泡性能の改良に関する。第二に、陰イオン性界面活性剤が多価金属陽イオンとともに存在すると、組成物中のコアセルベート領域が広がる。組成物中の陽イオン性コンディショニング剤は主にこれらのコアセルベートを介して毛髪に送達されるので、コアセルベート領域の拡張は、毛髪へのより多くの陽イオン性コンディショニング剤の送達をもたらす。その結果、単一製品から毛髪を清浄しつつ状態調節する、改良された全体的コンディショニング効果および改良された起泡性を有する組成物が提供される。

#### 【0128】

複合コアセルベートの形成の分析技術は、当業界で既知である。例えば、希釈の任意の選択段階でのシャンプー組成物の顕微鏡分析を用いて、コアセルベート相が形成されたか否かを確認し得る。このようなコアセルベート相は、組成物中の付加的乳化層として確認可能である。染料の使用は、シャンプー組成物中に分散したその他の不溶性相からコアセルベート相を区別する場合に役立つ。

#### 【0129】

##### 両性および双性イオン性界面活性剤

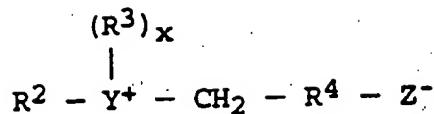
本明細書中で用いるための両性界面活性剤としては、脂肪族基が直鎖または分枝鎖であり、脂肪族置換基の1つが約8～約18の炭素数を有し、1つが陰イオン性水溶性基、例えばカルボキシ、スルホネート、スルフェート、ホスフェートまたはホスホネートを含有する脂肪族第二および第三アミンの誘導体が挙げられる。

#### 【0130】

本明細書中で用いるための双性イオン性界面活性剤としては、脂肪族基が直鎖または分枝鎖であり、脂肪族置換基の1つが約8～約18の炭素数を有し、1つが陰イオン基、例えばカルボキシ、スルホネート、ホスフェートまたはホスホネートを含有する脂肪族第四アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム化合物の誘導体が挙げられる。これらの化合物に関する一般式は以下の通りである：

#### 【0131】

## 【化39】



## 【0132】

(式中、 $\text{R}^2$ は炭素数約8～約18、エチレンオキシド部分0～約10およびグリセリル部分0～約1のアルキル、アルケニルまたはヒドロキシアルキル基を含有する；Yは窒素、リンおよび硫黄原子からなる群から選択される； $\text{R}^3$ は炭素数1～約3のアルキルまたはモノヒドロキシアルキル基である；Xは、Yが硫黄原子である場合には1であり、Yが窒素またはリン原子である場合には2であり、 $\text{R}^4$ は炭素数1～約4のアルキレンまたはヒドロキシアルキレンである；そして、Zはカルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスホネートおよびホスフェート基からなる群から選択される基である)。

## 【0133】

両性および双性イオン性界面活性剤の例としては、スルタインおよびアミドスルタインも挙げられる。アミドスルタインを含めたスルタインとしては、例えばココジメチルプロピルスルタイン、ステアリルジメチルプロピルスルタイン、ラウリルービス-(2-ヒドロキシエチル)プロピルスルタインなど；およびアミドスルタイン、例えばココアミドジメチルプロピルスルタイン、ステアリルアミドジメチルプロピルスルタイン、ラウリルアミドービス-(2-ヒドロキシエチル)プロピルスルタイン等が挙げられる。好ましいのは、アミドヒドロキシスルタイン、例えば $\text{C}_8\sim\text{C}_{18}$ のヒドロカルビルアミドプロピルヒドロキシスルタイン、特に $\text{C}_8\sim\text{C}_{14}$ のヒドロカルビルアミドプロピルヒドロキシスルタイン、例えばラウリルアミドプロピルヒドロキシスルタインおよびコカミドプロピルヒドロキシスルタインである。その他のスルタインは、米国特許第3,950,417号（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に記載されている。

## 【0134】

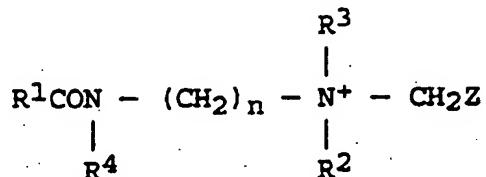
その他の適切な両性界面活性剤は、式 $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$ のアミノアルカノエート、式 $\text{RN}[(\text{CH}_2)_m\text{COOM}]_2$ のイミノジアルカノエートおよびそれらの混合物であり；ここで式中、nおよびmは1～約4の数であり、Rは $\text{C}_8\sim\text{C}_{12}$

$\text{R}^2$ のアルキルまたはアルケニルであり、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。

その他の適切な両性界面活性剤としては、下記式で表されるものがある：

【0135】

【化40】



【0136】

(式中、 $\text{R}^1$ は $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ のアルキルまたはアルケニル、好ましくは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$ であり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は独立に、水素、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ または $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ （式中、mは1～約25の整数である）からなる群から選択され、 $\text{R}^4$ は水素、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ であり、Zは $\text{CO}_2\text{M}$ または $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ であり、nは2または3、好ましくは2であり、Mは水素または陽イオン、例えばアルカリ金属（例えればリチウム、ナトリウム、カリウム）、アルカリ土類金属（ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム）またはアンモニウムである。この種類の界面活性剤は、時としてはイミダゾリン型両性界面活性剤として分類されるが、しかしそれは、必ずしも、イミダゾリン中間体を介して直接または非直接的に得られねばならないというわけではない、と認識されるべきである。この種類の適切な物質は、ミラノール（MIRANOL）の商品名で販売されており、この種の複合混合物を包含すると理解され、 $\text{R}^2$ に水素を有し得る種に関しては、pHによってプロトン化および非プロトン化種で存在し得る。このような変種および種はすべて、前記の式に包含されるものとする。

【0137】

上述の式の界面活性剤の例は、モノカルボキシレートおよびジカルボキシレートである。これらの物質の例としては、ココアンフォカルボキシプロピオネート、ココアンフォカルボキシプロピオン酸、ココアンフォカルボキシグリシネット

(あるいはココアンフォジアセテートと呼ばれる) およびココアンフォアセテートが挙げられる。

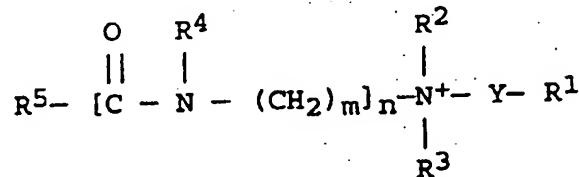
## 【0138】

市販の両性界面活性剤としては、ミラノールC 2 M CONC. N. P. 、ミラノールC 2 M CONC. O. P. 、ミラノールC 2 M SF、ミラノール C M スペシャル (MIRANOL SPECIAL) (Miranol, Inc.) ; アルカテリック (ALKATERIC) 2 C I B (Alkarii Chemicals) ; アンフォタージ (AMPHOTERGE) W-2 (Lonza, Inc.) ; モナテリック (MONATERIC) C DX-38、モナテリック CS H-32 (Mona Industries) ; リウォテリック (REWOTERIC) AM-2C (Rewo Chemical Group) ならびにシェルコテリック (SCHERCOTERIC) MS-2 (Scher Chemicals) の商品名で販売されているものが挙げられる。

コンディショニング組成物中に用いるのに適したベタイン界面活性剤、即ち双性イオン性界面活性剤は、下記式で表されるものである：

## 【0139】

## 【化41】



## 【0140】

(式中、R<sup>1</sup>はCOOMおよびCH(OH)CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Mからなる群から選択されるものであり、R<sup>2</sup>は低級アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、R<sup>3</sup>は低級アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、R<sup>4</sup>は水素および低級アルキルからなる群から選択されるものであり、R<sup>5</sup>は高級アルキルまたはアルケニルであり、Yは低級アルキル、好ましくはメチルであり、mは2~7、好ましくは2~3の整数であり、nは1または0の整数であり、Mは水素または前述のような陽イオン、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムである)。「低級アルキル」または「ヒドロキシアルキル」という用語は、炭素数1~約3の直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族炭化水素基および置換炭化水素基であり、例えば

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシエチル等を意味する。「高級アルキルまたはアルケニル」という用語は、炭素数約8～約20の直鎖または分枝鎖の飽和（即ち「高級」アルキル）および不飽和（即ち「高級アルケニル」）の脂肪族炭化水素基であり、例えばラウリル、セチル、ステアリル、オレイル等を意味する。「高級アルキルまたはアルケニル」という用語は、1つ又はそれ以上の中間体結合、例えばエーテルまたはポリエーテル結合、あるいは非官能置換基、例えばヒドロキシまたはハロゲン基（ここで、その基は疎水性特性を依然として有する）を含有し得る基の混合物を含む、と理解されるべきである。

## 【0141】

本明細書中で有用な、nがゼロである上述の式の界面活性剤ベタインの例としては、アルキルベタイン、例えばココジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチル- $\alpha$ -カルボキシルベタイン、セチルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリル-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-カルボキシメチルベタイン、ステアリル-ビス-(2-ヒドロキシプロピル)-カルボキシメチルベタイン、オレイルジメチル- $\gamma$ -カルボキシプロピルベタイン、ラウリル-ビス-(2-ヒドロキシプロピル)- $\alpha$ -カルボキシエチルベタイン等が挙げられる。スルホベタインは、ココジメチルスルホプロピルベタイン、ステアリルジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリル-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-スルホプロピルベタイン等に代表される。

## 【0142】

コンディショニング組成物中で有用なアミドベタインおよびアミドスルホベタインの特定の例としては、アミドカルボキシベタイン、例えばコカミドジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルアミドジメチルカルボキシメチルベタイン、セチルアミドジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルアミド-ビス-(2-ヒドロキシエチル)カルボキシメチルベタイン、コカミド-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-カルボキシメチルベタイン等が挙げられる。アミドスルホベタインは、コカミドジメチルスルホプロピルベタイン、ステアリルアミドジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルアミド-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-ス

ルホプロピルベタイン等に代表され得る。

【0143】

非イオン性界面活性剤

本発明の組成物は、非イオン性界面活性剤を包含し得る。非イオン性界面活性剤としては、実際に親水性であるアルキレンオキシド基と、実際に脂肪族またはアルキル芳香族であり得る有機疎水性化合物との縮合により生成される化合物が挙げられる。

シャンプー組成物中に用いるための非イオン性界面活性剤の好ましい例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

【0144】

(1) アルキルフェノールのポリエチレンオキシド縮合物、例えば直鎖または分枝鎖の形状の炭素数約6～約20のアルキル基を有するアルキルフェノールとエチレンオキシドとの縮合生成物であって、前記のエチレンオキシドがアルキルフェノール1モル当たり約10～約60モルのエチレンと等しい量で存在するもの；

【0145】

(2) エチレンオキシドとプロピレンオキシドおよびエチレンジアミン生成物の反応から生じる生成物との縮合から得られるもの；

【0146】

(3) 直鎖または分枝鎖形状の炭素数約8～約18の脂肪族アルコールとエチレンオキシドとの縮合生成物、例えばココナツアルコール1モル当たり約10～約30モルのエチレンオキシドを有し、ココナツアルコール分画の炭素数が約8～約14であるココナツアルコールエチレンオキシド縮合物；

【0147】

(4) 式  $[R^1 R^2 R^3 N \rightarrow O]$  の長鎖第三アミンオキシド（式中、 $R^1$ は炭素数約8～約18、エチレンオキシド部分0～約10、グリセリル部分0～約1のアルキル、アルケニルまたはモノヒドロキシアルキル基を含有し、 $R^2$ および $R^3$ は炭素数約1～約3、ヒドロキシ基0～1個を有し、例えばメチル、エチル、プロピル、ヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピル基である）；

## 【0148】

(5) 式  $[R\ R'\ R'' P \rightarrow O]$  の長鎖第三ホスフインオキシド（式中、Rは炭素数約8～約18の鎖長、エチレンオキシド部分0～約10、グリセリル部分0～約1の範囲のアルキル、アルケニルまたはモノヒドロキシアルキル基を含有し、R'およびR''は各々、炭素数約1～約3のアルキルまたはモノヒドロキシアルキル基である）；

## 【0149】

(6) 炭素数1～約3の1つの短鎖アルキルまたはヒドロキシアルキル基（普通はメチル）と、炭素数約8～約20、エチレンオキシド部分0～約10およびグリセリル部分0～1のアルキル、アルケニル、ヒドロキシアルキルまたはケトアルキル基を含む1つの長鎖疎水性鎖とを含有する長鎖ジアルキルスルホキシド

## 【0150】

(7) アルキル多糖（A P S）界面活性剤（例えばアルキルポリグリコシド）であり、この例は、米国特許第4,565,647号（援用して本文の一部とする）に記載されているが、これは炭素数約6～約30の疎水性基と、親水性基として多糖（例えばポリグリコシド）とを有し、任意に疎水性部分と親水性部分を結合するポリアルキレンーオキシド基が存在することができ、アルキル基（即ち疎水性部分）は飽和または不飽和の分枝鎖または非分枝鎖の、非置換または置換（例えばヒドロキシまたは環状環による）されることができ、また好ましい物質はアルキルポリグリコシドであり、これはHenkel、ICI AmericasおよびSeppicから市販されている；そして、

## 【0151】

(8) ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えば式  $R\ O(CH_2CH_2)_n H$  のもの、およびポリエチレングリコール（P E G）グリセリル脂肪エステル、例えば式  $R(O)OCH_2CH(OH)CH_2(OCH_2CH_2)_n OH$  のもの（式中、nは1～約200、好ましくは約20～約100であり、Rは炭素数約8～約22のアルキルである）。

## 【0152】

コンディショニング剤

本明細書中の組成物は、コンディショニング剤を含み得る。本明細書中で有用なコンディショニング剤は、毛髪を状態調節（コンディショニングすること）または処理するのに適したものである。本明細書中で有用なコンディショニング剤としては、陽イオン性界面活性剤、高融点化合物、油状化合物、陽イオン性ポリマー、シリコーン化合物および非イオン性ポリマーが挙げられる。

## 【0153】

コンディショニング剤は、存在する場合、好ましくは、組成物の重量の約0.01重量%～約3.0重量%のレベルで含まれる。2つまたはそれ以上のコンディショニング剤が用いられる場合、好ましくは各コンディショニング剤は組成物の重量の約2.0重量%を超えない。

## 【0154】

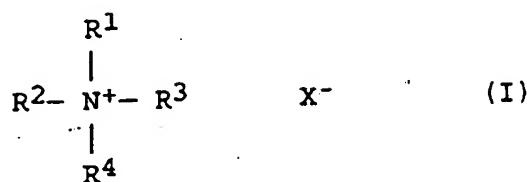
陽イオン性界面活性剤

本明細書中で有用な陽イオン性界面活性剤は、当業者に既知である。

本明細書中で有用な陽イオン性界面活性剤は、一般式（I）に対応するものである：

## 【0155】

## 【化42】



## 【0156】

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の少なくとも1つは炭素数8～30の脂肪族基、あるいは炭素数約22までの芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルケン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリールまたはアルキルアリール基から選択され、残りのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は独立に、炭素数1～約22の脂肪族基、あるいは炭素数約22までの芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルキレン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリールまたはアルキルアリール基から選択

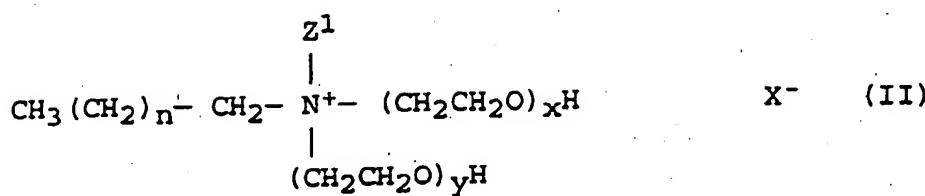
され、Xは塩生成陰イオン、例えばハロゲン（例えば塩化物、臭化物）、アセテート、シトレイト、ラクテート、グルコレート、ホスフェート、ニトレート、スルホネート、スルフェート、アルキルスルフェートおよびアルキルスルホネート基から選択されるものである）。脂肪族基は、炭素および水素原子の他に、エーテル結合およびその他の基、例えばアミノ基を含有し得る。より長い鎖の脂肪族基、例えば炭素数が約12以上のものは、飽和または不飽和であることができる。好ましいのは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が独立にC<sub>1</sub>～約C<sub>22</sub>のアルキルから選択される場合である。有用な陽イオン性界面活性剤の例としては、以下のCTFA名を有するもの：クアテルニウム-8、クアテルニウム-24、クアテルニウム-26、クアテルニウム-27、クアテルニウム-30、クアテルニウム-33、クアテルニウム-43、クアテルニウム-52、クアテルニウム-53、クアテルニウム-56、クアテルニウム-60、クアテルニウム-62、クアテルニウム-70、クアテルニウム-72、クアテルニウム-75、クアテルニウム-77、クアテルニウム-78、クアテルニウム-80、クアテルニウム-81、クアテルニウム-82、クアテルニウム-83、クアテルニウム-84およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

### 【0157】

置換基の少なくとも1つが、基鎖中に置換基または結合として存在する1つ又はそれ以上の芳香族、エーテル、エステル、アミドまたはアミノ部分を含有する親水性置換陽イオン性界面活性剤も好ましく、これは、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>基の少なくとも1つがアルコキシ（好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルコキシ）、ポリオキシアルキレン（好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のポリオキシアルキレン）、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アルキルエステルおよびそれらの組合せから選択される1つ又はそれ以上の親水性部分を含有するものである。好ましくは、親水性置換陽イオン性コンディショニング界面活性剤は、上述の範囲内に位置する2～約10の非イオン性親水性部分を含有する。好ましい親水性置換陽イオン性界面活性剤としては、以下の式(I I)～(V I I)のものが挙げられる：

### 【0158】

### 【化43】

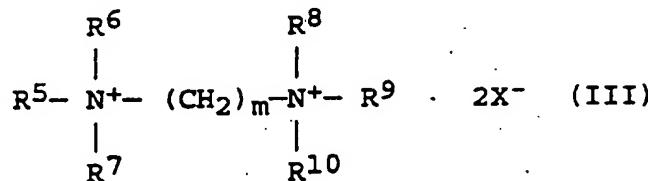


## 【0159】

(式中、nは8～約28であり、x+yは2～約40であり、Z<sup>1</sup>は短鎖アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキル、さらに好ましくはメチル、あるいは-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>Hであって、ここで、x+y+zは60までであり、Xは前記のような塩生成陰イオンである)；

## 【0160】

## 【化44】

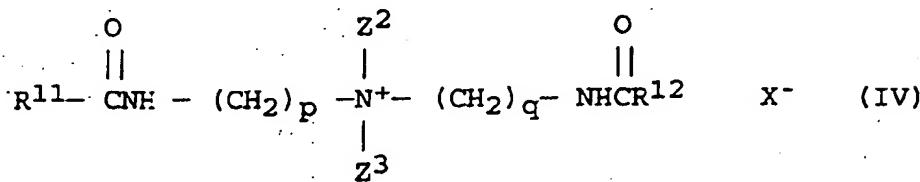


## 【0161】

(式中、mは1～5であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>の1つ又はそれ以上は独立にC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルで、残りは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHであって、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>の1つ又は2つは独立にC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルで、残りは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHであり、Xは上述のような塩生成陰イオンである)；

## 【0162】

## 【化45】



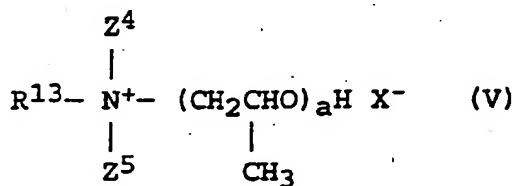
## 【0163】

(式中、Z<sup>2</sup>はアルキル、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキル、さらに好ましくはメチルであり、Z<sup>3</sup>は短鎖ヒドロキシアルキル、好ましくはヒドロキシメチルまた

はヒドロキシエチルであり、pおよびqは独立に、まとめて2~4、好ましくはまとめて2~3、さらに好ましくは2の整数であり、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は独立に、置換または非置換のヒドロカルビル、好ましくはC<sub>12</sub>~C<sub>20</sub>のアルキルまたはアルケニルであり、Xは前記のような塩生成陰イオンである) ;

【0164】

【化46】

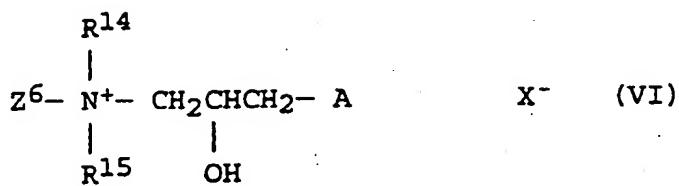


【0165】

(式中、R<sup>13</sup>はヒドロカルビル、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>のアルキル、さらに好ましくはメチルであり、Z<sup>4</sup>およびZ<sup>5</sup>は独立に短鎖ヒドロカルビル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>のアルキルまたはアルケニル、さらに好ましくはエチルであり、aは2~約40、好ましくは約7~約30であり、Xは上述のような塩生成陰イオンである) ;

【0166】

【化47】

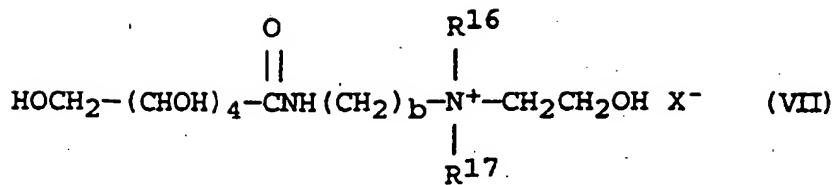


【0167】

(式中、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は独立にC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>のアルキル、好ましくはメチルであり、Z<sup>6</sup>はC<sub>12</sub>~C<sub>22</sub>のヒドロカルビル、アルキルカルボキシまたはアルキルアミドであり、Aはタンパク質、好ましくはコラーゲン、ケラチン、ミルクタンパク質、絹、ダイズタンパク質、コムギタンパク質またはそれらの加水分解形態であり、Xは上述のような塩生成陰イオンである) ;

【0168】

## 【化48】



## 【0169】

(式中、bは2または3であり、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は独立にC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のヒドロカルビル、好ましくはメチルであり、Xは上述のような塩生成陰イオンである)。有用な親水的置換陽イオン性界面活性剤の非限定的な例としては、以下のCTF A名のものが含まれる：クアテルニウム-16、クアテルニウム-61、クアテルニウム-71、クアテルニウム-79加水分解コラーゲン、クアテルニウム-79加水分解ケラチン、クアテルニウム-79加水分解ミルクタンパク質、クアテルニウム-79加水分解絹、クアテルニウム-79加水分解ダイズタンパク質およびクアテルニウム-79加水分解コムギタンパク質。非常に好ましい化合物としては、以下の商品名で市販されている物質が挙げられる：バリクアット(VARIQUAT) K1215および638(Witco Chemical)、マックプロKLP、マックプロWLW、マックプロMLP、マックプロ(MACKPRO)NSP、マックプロNLW、マックプロWWP、マックプロNLP、マックプロSLP(McIntyre)、エトクアッド(ETHOQUAD)18/25、エトクアッドO/12PG、エトクアッドC/25、エトクアッドS/25およびエトデュオクアッド(ETHODUOQUAD)(Akzo)、デヒクアット(DEHYQUAT)SP(Henkel)、ならびにアトラス(ATLAS)G265(ICI Americas)。

## 【0170】

第一、第二および第三脂肪アミンの塩も適切な陽イオン性界面活性剤である。このようなアミンのアルキル基は、好ましくは約12～約22の炭素原子を有し、置換または非置換され得る。特に有用なのは、アミド置換第三脂肪アミンである。本明細書中で有用なこのようなアミンとしては、以下のものが挙げられる：ステアラミドプロピルジメチルアミン、ステアラミドプロピルジエチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミン、ステアラミドエチルジメチルアミン、パル

ミタミドプロピルジメチルアミン、パルミタミドプロピルジエチルアミン、パルミタミドエチルジエチルアミン、パルミタミドエチルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジメチルアミン、アラキダミドプロピルジメチルアミン、アラキダミドプロピルジエチルアミン、アラキダミドエチルジメチルアミン、ジエチルアミノエチルステアラミド。ジメチルステアラミン、ジメチルソイアミン、ソイアミン、ミリスチルアミン、トリデシルアミン、エチルステアリルアミン、N-タロウブロパンジアミン、エトキシル化（5モルのエチレンオキシドによる）ステアリルアミン、ジヒドロキシエチルステアリルアミンおよびアラキジルベヘニルアミンも有用である。これらのアミンは、L-グルタミン酸、乳酸、塩酸、リンゴ酸、コハク酸、酢酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、L-グルタミン酸塩酸塩およびそれらの混合物のような酸、さらに好ましくはL-グルタミン酸、乳酸、クエン酸と組合せても用い得る。陽イオン性アミン界面活性剤としては、それらの有用なものが米国特許第4,275,055号（Nachtigal等、1981年6月23日発行）（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に開示されている。

#### 【0171】

本明細書中で用いるための陽イオン性界面活性剤には、複数のアンモニウム第四部分またはアミノ部分あるいはそれらの混合物も含まれ得る。

#### 【0172】

##### 高融点化合物

本組成物は、脂肪アルコール、脂肪酸、脂肪アルコール誘導体、脂肪酸誘導体、炭化水素、ステロイドおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも約25℃の融点を有する高融点化合物を包含し得る。理論に縛られることなく、これらの高融点化合物は毛髪表面を被覆し、摩擦を低減して、それにより毛髪上の平滑感および易梳毛性を提供すると考えられる。本明細書の本節に開示した化合物は、いくつかの場合には、1つ以上の項目に分類され、例えばいくつかの脂肪アルコール誘導体は脂肪酸誘導体としても分類され得る、と当業者には理解される。しかしながら、所定の分類は特定の化合物を限定するものではなく、

分類および命名法に便利なようにそうしたものである。さらに、二重結合の数および位置、分枝鎖の長さおよび位置によって、ある必要な炭素数を有するある種の化合物は約25℃未満の融点を有し得る、と当業者には理解される。低融点を有するこのような化合物は、本節に含まれるとは意図されない。高融点化合物の例は、International Cosmetic Ingredient Dictionary, Fifth Edition, 1993およびCTFA Cosmetic Ingredient Handbook, Second Edition, 1992に見出されるが、これらに限定されない（この両方の記載内容を、援用して本文の一部とする）。

#### 【0173】

本明細書中で有用な脂肪アルコールは、炭素数約14～約30、好ましくは約16～約22のものである。これらの脂肪アルコールは直鎖または分枝鎖アルコールであり得るし、飽和または不飽和であり得る。脂肪アルコールの例としては、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールおよびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0174】

本明細書中で有用な脂肪酸は、炭素数約10～約30、好ましくは約12～約22、さらに好ましくは約16～約22のものである。これらの脂肪酸は直鎖または分枝鎖酸であり得るし、飽和または不飽和であり得る。本明細書中で要件を満たす二酸、三酸およびその他の多酸も含まれる。これらの脂肪酸の塩も本明細書中に含まれる。脂肪酸の例としては、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、セバシン酸およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0175】

本明細書中で有用な脂肪アルコール誘導体および脂肪酸誘導体としては、脂肪アルコールのアルキルエーテル、アルコキシル化脂肪アルコール、アルコキシリ化脂肪アルコールのアルキルエーテル、脂肪アルコールのエステル、エステル化可能なヒドロキシ基を有する化合物の脂肪酸エステル、ヒドロキシ置換脂肪酸およびそれらの混合物が挙げられる。脂肪アルコール誘導体および脂肪酸誘導体の例としては、メチルステアリルエーテルのような物質；セテス系列の化合物、例

えばセテスー1～セテスー45、これらはセチルアルコールのエチレングリコールエーテルであって、数字は存在するエチレングリコール部分の数を示す；ステアレス系列の化合物、例えばステアレスー1～10、これらはステアレスアルコールのエチレングリコールエーテルであって、数字は存在するエチレングリコール部分の数を示す；セテアレスー1～セテアレスー10、これらはセテアレスアルコールのエチレングリコールエーテル、即ち主にセチルおよびステアリルアルコールを含有する脂肪アルコールの混合物であって、数字は存在するエチレングリコール部分の数を示す；前記のようなセテス、ステアレスおよびセテアレス化合物のC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>のアルキルエーテル；ベヘニルアルコールのポリオキシエチレンエーテル；エチルステアレート、セチルステアレート、セチルパルミテート、ステアリルステアレート、ミリスチルミリストート、ポリオキシエチレンセチルエーテルステアレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテルステアレート、ポリオキシエチレンラウリルエーテルステアレート、エチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールジステアレート、トリメチロールプロパンジステアレート、ソルビタンステアレート、ポリグリセリルステアレート、グリセリルモノステアレート、グリセリルジステアレート、グリセリルトリステアレートおよびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0176】

本明細書中で有用な炭化水素としては、少なくとも20の炭素数を有する化合物が挙げられる。

本明細書中で有用なステロイドとしては、コレステロールのような化合物が挙げられる。

高純度の单一化合物の高融点化合物が好ましい。純セチルアルコール、ステアリルアルコールおよびベヘニルアルコールからなる群から選択される純脂肪アルコールの单一化合物が非常に好ましい。「純」とは、本明細書中では、化合物が少なくとも約90%、好ましくは少なくとも約95%の純度を有することを意味する。高純度を有するこれらの单一化合物は、消費者が本組成物を濯ぎ落とす場

合に毛髪からの良好な濯ぎ落とし能力を提供する。

### 【0177】

本明細書中で有用な市販の高融点化合物としては、以下のものが挙げられる：

コノール (KONOL) シリーズ (New Japan Chemical, Osaka, Japan) およびNAAシリーズ (NOF, Tokyo, Japan) の商品名を有するセチルアルコール、ステアリルアルコールおよびベヘニルアルコール；1-ドコサノール (DOKOSANOL) (WAKO, Osaka, Japan) の商品名を有する純ベヘニルアルコール；ネオーファット (NEO-FAT) (Akzo, Chicago, Illinois, USA) 、ヒストレン (HYSTRENE) (Witco Corp., Dublin, Ohio, USA) およびデルマ (DERMA) (Vevy, Genova, Italy) の商品名を有する種々の脂肪酸；ならびにニッコールアグアソーム (NIKKOL AGUASOME) L'A (Nikko) の商品名を有するコレステロール。

### 【0178】

#### 油状化合物

本組成物は、一次油状化合物、二次油状化合物およびそれらの混合物からなる群から選択される約25℃以下の融点を有する油状化合物を包含する。本明細書中で有用な油状化合物は、揮発性または不揮発性であり得る。理論に縛られることなく、油状化合物は毛髪中に浸透して毛髪のヒドロキシ結合を修飾し、それにより毛髪に柔らかさおよび可撓性を提供すると考えられる。油状化合物は、前記のように一次油状化合物または二次油状化合物を包含し得る。好ましくは、一次油状化合物と二次油状化合物の混合物が用いられる。本節の油状化合物は、前記の高融点化合物とは区別されるべきである。付加的油状化合物の例は、International Cosmetic Ingredient Dictionary, Fifth Edition, 1993およびCTFA Cosmetic Ingredient Handbook, Second Edition, 1992に見出されるが、これらに限定されない（ともにその記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）。

### 【0179】

#### 一次油状化合物

本明細書中で有用な脂肪アルコールとしては、炭素数約10～約30、好ましくは約12～約22、さらに好ましくは約16～約22のものが挙げられる。これらの脂肪アルコールは直鎖または分枝鎖アルコールであり得るし、飽和または

不飽和アルコールであり、好ましくは不飽和アルコールであり得る。これらの化合物の例としては、オレイルアルコール、パルミトレン酸アルコール、イソステアリルアルコール、イソセチルアルコール、ウンデカノール、オクチルドデカノール、オクチルデカノール、オクチルアルコール、カプリル酸アルコール、デシルアルコールおよびラウリルアルコールが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0180】

本明細書中で有用な脂肪酸としては、炭素数約10～約30、好ましくは約12～約22、さらに好ましくは約16～約22のものが挙げられる。これらの脂肪酸は直鎖または分枝鎖酸であり得るし、飽和または不飽和であり得る。適切な脂肪酸の例としては、例えばオレイン酸、リノール酸、イソステアリン酸、リノレン酸、エチルリノレン酸、エチルリノレン酸、アラキドン酸およびリシノール酸が挙げられる。

#### 【0181】

本明細書に記載される脂肪酸誘導体および脂肪アルコール誘導体の例としては、例えば、脂肪アルコールのエステル、アルコキシリ化脂肪アルコール、脂肪アルコールのアルキルエーテル、アルコキシリ化脂肪アルコールのアルキルエーテル、およびそれらの混合物が挙げられる。脂肪酸誘導体および脂肪アルコール誘導体の例としては、例えばメチルリノリエート、エチルリノリエート、イソプロピルリノリエート、イソデシルオレエート、イソプロピルオレエート、エチルオレエート、オクチルドデシルオレエート、オレイルオレエート、デシルオレエート、ブチルオレエート、メチルオレエート、オクチルドデシルステアレート、オクチルドデシルイソステアレート、オグチルドデシルイソパルミテート、オクチルイソペラルゴネート、オクチルペラルゴネート、ヘキシリイソステアレート、イソプロピルイソステアレート、イソデシルイソノナノエート、オレス-2、ペンタエリトリトールテトラオレエート、ペンタエリトリトールテライソステアレート、トリメチロールプロパントリオレエートおよびトリメチロールプロパントリイソステアレートが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0182】

本明細書中で有用な市販の一次油状化合物としては、以下のものが挙げられる  
 ウンジエコール (UNJECOL) 90BHR (New Japan Chemical) の商品名を有するオレイルアルコール、KAKPTI および KAKTTI (Kokyu Alcohol, Chiba, Japan) の商品名を有するペントエリトリトルテトライソステアレートおよびトリメチロールプロパントリイソステアレート、New Japan Chemicalから入手可能な化合物名と同様の商品名を有するペントエリトリトルテトラオレート、エヌジェルブス (ENUJERUBU) TPSO (New Japan Chemical) の商品名を有するトリメチロールプロパントリオレート、シェルセモール (SCHERC EMOL) シリーズ (Scher) の商品名を有する種々の液体エステル、HIS の商品名を有するヘキシリイソステアレート、ならびに ZPIS (Kokyu Alcohol) の商品名を有するイソプロピルイソステアレート。

### 【0183】

#### 二次油状化合物

本明細書中で有用な二次油状化合物としては、それらが約25°Cを越えない融点を有する限り、飽和または不飽和であり得る直鎖、環状および分枝鎖の炭化水素が挙げられる。これらの炭化水素は炭素数が約12～約40、好ましくは約12～約30、さらに好ましくは約12～約22である。アルケニルモノマーの高分子炭化水素、例えばC<sub>2-6</sub>のアルケニルモノマーのポリマーも本明細書中に包含される。これらのポリマーは、直鎖または分枝鎖ポリマーであり得る。直鎖ポリマーは、典型的には、相対的に長さが短く、前記の総炭素数を有する。分枝鎖ポリマーは、実質的により長い鎖長を有し得る。このような物質の数平均分子量は広範に変わり得るが、しかし典型的には約500まで、好ましくは約200～約400、さらに好ましくは約300～約350である。種々の等級の鉱油も本明細書中で有用である。鉱油は、石油から得られる炭化水素の液体混合物である。適切な炭化水素物質の特定の例としては、パラフィン油、鉱油、ドデカン、イソドデカン、ヘキサデカン、イソヘキサデカン、エイコセン、イソエイコセン、トリデカン、テトラデカン、ポリブテン、ポリイソブテンおよびそれらの混合物が挙げられる。本明細書中で用いるために好ましいのは、鉱油、イソドデカン、イソヘキサデカン、ポリブテン、ポリイソブテンおよびそれらの混合物からなる

群から選択される炭化水素である。

#### 【0184】

本明細書中で有用な市販の二次油状化合物としては、ペルメチル (PERMETHYL) 99A、ペルメチル101Aおよびペルメチル1082 (Presperse, South Plainfield, New Jersey, USA) の商品名を有するイソデカン、イソヘキサデカンおよびイソエイコセン、インドポール (INDOPOL) H-100 (Amoco Chemicals, Chicago, Illinois, USA) の商品名を有するイソブテンと正常ブテンのコポリマー、ベノール (Witco) の商品名を有する鉱油、イソパール (ISOPAR) (Exxon Chemical Co., Houston, Texas, USA) の商品名を有するイソパラフィンおよびプレシン (PRESYN) 6 (Mobil Chemical Co.) の商品名を有する $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、ならびにモービルエステル (MOBIL ESTER) P 43 (Mobil Chemical Co.) の商品名を有するトリメチロールプロパントリカプリレート／トリカブレートが挙げられる。

#### 【0185】

##### 陽イオン性ポリマー

本明細書中で用いる場合、「ポリマー」という用語は、1つの種類のモノマーの重合により作られるか、あるいは2 (即ちコポリマー) またはそれ以上の種類のモノマーにより作られる物質を含む。

好ましくは、陽イオン性ポリマーは、水溶性陽イオン性ポリマーである。「水溶性」陽イオン性ポリマーとは、25°Cで水 (蒸留水または等価物) 中に0.1%の濃度で、水中に十分に溶解して裸眼で実質的に透明な溶液を生成するポリマーを意味する。好ましいポリマーは、0.5%の濃度で、さらに好ましくは1.0%の濃度で十分に溶解して実質的透明溶液を生成する。

#### 【0186】

本明細書の陽イオン性ポリマーは、一般に少なくとも約5,000、典型的には少なくとも約10,000の、約1000万未満の重量平均分子量を有する。好ましくは、分子量は約100,000～約200万である。陽イオン性ポリマーは、一般に陽イオン性窒素含有部分、例えば第四アンモニウムまたは陽イオン性アミノ部分およびそれらの混合物を有する。

## 【0187】

陽イオン電荷密度は、好ましくは少なくとも約0.1 meq/g、さらに好ましくは少なくとも約1.5 meq/gさらに好ましくは少なくとも約1.1 meq/g、さらに好ましくは少なくとも約1.2 meq/gである。陽イオン性ポリマーの陽イオン電荷密度は、ケルダール法により確定され得る。アミノ含有ポリマーの電荷密度はpHおよびアミノ基の等電点により変わり得る、と当業者は認識する。電荷密度は、意図された使用のpHの上限内であるべきである。

## 【0188】

水溶解度判定基準を満たす限り、あらゆる陰イオン性対イオンが陽イオン性ポリマーに用い得る。適切な対イオンとしては、ハロゲン化物（例えばCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>またはF<sup>-</sup>、好ましくはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>またはI<sup>-</sup>）、スルフェートおよびメチルスルフェートが挙げられる。この一覧は排他的でないので、その他のものも用い得る。

## 【0189】

陽イオン性窒素含有部分は、一般に、陽イオン性ヘアコンディショニングポリマーの総モノマー単位の一分画において、置換基として存在する。したがって、陽イオン性ポリマーは、第四アンモニウムまたは陽イオン性アミン置換モノマー単位およびスペーサーモノマー単位として本明細書中で言及されるその他の非陽イオン性単位のコポリマー、ターポリマー等を包含し得る。このようなポリマーは当業界で既知であり、CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, 3<sup>rd</sup> edition, edited by Estrin, Crosley and Haynes (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Inc., Washington, D.C., 1982) に、種々のものが見出され得る。

## 【0190】

適切な陽イオン性ポリマーとしては、例えば、陽イオン性アミンまたは第四アンモニウム官能価を有するビニルモノマーと水溶性スペーサーモノマー、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドアルキルおよびジアルキルアクリルアミド、アルキルおよびジアルキルメタクリルアミド、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルカプロラクトンおよびビニルピロリドンとのコポリマー

が挙げられる。アルキルおよびジアルキル置換モノマーは、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>7</sub>のアルキル基、さらに好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキル基を有する。その他の適切なスペーサーモノマーとしては、ビニルエステル、ビニルアルコール（ポリビニルアセテートの加水分解により作られる）、無水マレイン酸、プロピレングリコールおよびエチレングリコールが挙げられる。

### 【0191】

陽イオン性アミンは、特定の種および組成物のpHによって、第一、第二または第三アミンであり得る。概して、第二および第三アミン、特に第三アミンが好ましい。

### 【0192】

アミン置換ビニルモノマーはアミン形態で重合され、次に任意に第四級化反応によりアンモニウムに転化され得る。アミンは、ポリマーの生成後にも同様に第四級化され得る。例えば、第三アミン官能価は、式R'X（式中、R'は短鎖アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>7</sub>のアルキル、さらに好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキルであり、Xは第四アンモニウムと水溶性塩を形成する陰イオンである）の塩との反応により第四級化され得る。

### 【0193】

適切な陽イオン性アミノおよび第四アンモニウムモノマーとしては、例えばジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、モノアルキルアミノアルキルアクリレート、モノアルキルアミノアルキルメタクリレート、トリアルキルメタクリルオキシアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアクリルオキシアルキルアンモニウム塩、ジアリル第四アンモニウム塩で置換されるビニル化合物、ならびにピリジニウム、イミダゾリウムおよび第四級化ピロリドンのような環状陽イオン性窒素含有環を有するビニル第四アンモニウムモノマー、例えばアルキルビニルイミダゾリウム、アルキルビニルピリジニウム、アルキルビニルピロリドン塩が挙げられる。これらのモノマーのアルキル部分は、好ましくは低級アルキル、例えばC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキル、さらに好ましくはC<sub>1</sub>およびC<sub>2</sub>のアルキルである。本明細書中で用いるのに適したアミン置換ビニルモノマーとしては、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミ

ノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドおよびジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドが挙げられるが、この場合、アルキル基は好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>7</sub>のヒドロカルビル、さらに好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキルである。

#### 【0194】

本明細書の陽イオン性ポリマーは、アミン-および/または第四アンモニウム-置換モノマーおよび/または相溶性スペーサーモノマーに由来するモノマー単位の混合物を包含し得る。

#### 【0195】

適切な陽イオン性ヘアコンディショニングポリマーとしては、例えば、1-ビニル-2-ピロリドンと1-ビニル-3-メチルイミダゾリウム塩（例えば塩化物）のコポリマー（Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association「CTFA」による産業界での名称はポリケアテルニウム-16である）、例えばルビケアット（LUVQUAT）（例えばルビケアットFC370）の商品名でBASF Wyandotte Corp. (Parsippany, NJ, USA) から市販されているもの；1-ビニル-2-ピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー（CTFAによる産業界での名称はポリケアテルニウム-11）、例えばガフクアット（例えばガフクアット755N）の商品名でGaf Corporation (Wayne, NJ, USA) から市販されているもの；陽イオン性ジアリル第四アンモニウム含有ポリマー、例えばジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマーおよびアクリルアミドとジメチルジアリルアンモニウムクロリドのコポリマー（CTFAによる産業界での名称はそれぞれポリケアテルニウム6およびポリケアテルニウム7）；そして米国特許第4,009,256号（この記載内容はすべて、参照として本明細書中に組み込まれる）に記載されているような炭素数3～5の不飽和カルボン酸のホモ-およびコポリマーのアミノアルキルエステルの鉱酸塩が挙げられる。

#### 【0196】

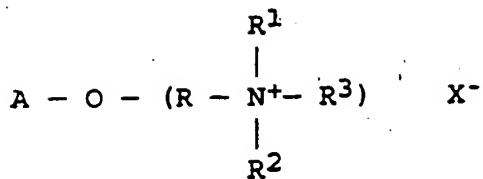
用い得るその他の陽イオン性ポリマーとしては、多糖ポリマー、例えば陽イオン性セルロース誘導体および陽イオン性デンプン誘導体が挙げられる。

本明細書中で用いるのに適した陽イオン性多糖ポリマー物質としては、次式を

有するものが挙げられる：

【0197】

【化49】



【0198】

(式中、Aは無水グルコース残基、例えばデンプンまたはセルロース無水グルコース残基であり、Rはアルキレンオキシアルキレン、ポリオキシアルキレンまたはヒドロキシアルキレン基あるいはそれらの組合せであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は独立にアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシアリール基で、各々の基は炭素数が約18までであり、各陽イオン部分に関する炭素数の総数(即ち、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の炭素原子の和)は、好ましくは約20以下であり、Xは前記と同様の陰イオン性対イオンである)。

【0199】

陽イオン性セルロースは、トリメチルアンモニウム置換エポキシドと反応させたヒドロキシエチルセルロースの塩としてポリマーJ R (商品名) およびL R (商品名) シリーズのポリマー (CTFAによる産業界での名称はポリクアテルニウム10) で、Amerchol Corp. (Edison, NJ, USA) から入手可能である。別の種類の陽イオン性セルロースとしては、ラウリルジメチルアンモニウム置換エポキシドと反応させたヒドロキシエチルセルロースの高分子第四アンモニウム塩 (CTFAによる産業界での名称はポリクアテルニウム24) が挙げられる。これらの物質は、ポリマーLM-200 (商品名) の商品名でAmerchol Corp. (Edison, NJ, USA) から入手可能である。

【0200】

用い得るその他の陽イオン性ポリマーとしては、陽イオン性グアーゴム誘導体、例えばグアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド (Celanese Corp. から

そのジャガーRシリーズで市販されている)が挙げられる。その他の物質としては、第四窒素含有セルロースエーテル(例えば米国特許第3,962,418号に記載。これを援用して本文の一部とする)、ならびにエーテル化セルロースとデンプンのコポリマー(例えば米国特許第3,958,581号に記載。これを援用して本文の一部とする)が挙げられる。

#### 【0201】

##### シリコーン化合物

本明細書中で有用なコンディショニング剤には、シリコーン化合物が含まれる。本明細書中のシリコーン化合物としては、揮発性の可溶性または不溶性、あるいは不揮発性の可溶性または不溶性シリコーンコンディショニング剤が挙げられる。可溶性とは、シリコーン化合物が、同一相の部分を形成するよう組成物の担体と混和性であることを意味する。不溶性とは、シリコーンが、シリコーンの液滴のエマルジョンまたは懸濁液の形態のような、担体とは別個の不連続相を形成することを意味する。

#### 【0202】

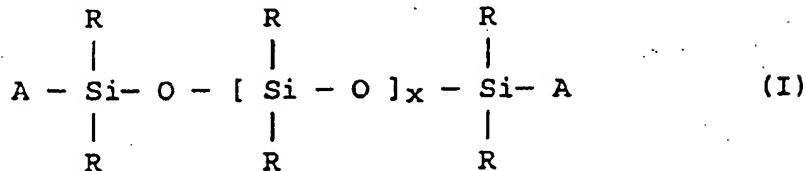
適切なシリコーン流体としては、ポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、ポリエーテルシロキサンコポリマーおよびそれらの混合物が挙げられる。ヘアコンディショニング特性を有するその他の不揮発性シリコーン化合物も用い得る。

#### 【0203】

本明細書中のシリコーン化合物としては、次式(I)を有するポリアルキルまたはポリアリールシロキサンが挙げられる:

#### 【0204】

##### 【化50】



#### 【0205】

式中、Rはアルキルまたはアリールであり、xは約7～約8、000の整数である。「A」は、シリコーン鎖の末端を遮断する基を表す。シロキサン鎖(R)上でまたはシロキサン鎖の末端(A)で置換されるアルキルまたはアリール基は、その結果生じるシリコーンが室温で流体のままであり、分散性であり、毛髪に適用された場合に刺激性でも、毒性でもまたはそうでなければ有害でもなく、組成物の他の構成成分と相溶性であって、通常の使用および保存条件下で化学的に安定で、毛髪上に沈着されて状態調節し得る限り、如何なる構造も有し得る。適切なA基としては、ヒドロキシ、メチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシおよびアリールオキシが挙げられる。ケイ素原子上の2つのR基は、同一基または異なる基を表し得る。好ましくは、2つのR基は同一基を表す。適切なR基としては、メチル、エチル、プロピル、フェニル、メチルフェニルおよびフェニルメチルが挙げられる。好ましいシリコーン化合物は、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサンおよびポリメチルフェニルシロキサンである。ジメチコンとしても知られているポリジメチルシロキサンが特に好ましい。用い得るポリアルキルシロキサンとしては、例えばポリジメチルシロキサンが挙げられる。これらのシリコーン化合物は、例えばGeneral Electric CompanyからそのビスカシリRおよびS F 9'6シリーズで、Dow Corningからそのダウコーニング200シリーズで入手可能である。

### 【0206】

ポリアルキルアリールシロキサン流体も利用され得る。その例としては、例えばポリメチルフェニルシロキサンが挙げられる。これらのシロキサンは、例えばGeneral Electric CompanyからS F 1075メチルフェニル流体として、またはDow Corningから556コスマチックグレード流体として入手可能である。

### 【0207】

毛髪の光輝特徴を増強するために特に好ましいのは、高アリール化シリコーン化合物、例えば約1.46以上、特に約1.52以上の屈折率を有する高フェニル化ポリエチルシリコーンである。これらの高屈折率シリコーン化合物が用いられる場合、それらは、物質の表面張力を低減そして皮膜形成能力を増強するために、下記のように接着剤、例えば界面活性剤またはシリコーン樹脂と混合され

る必要がある。

### 【0208】

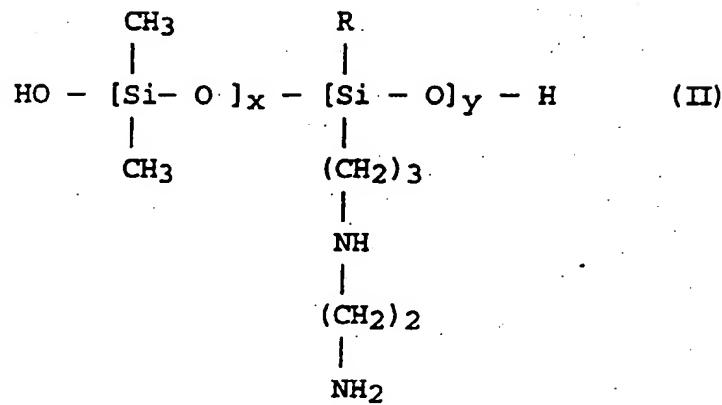
用い得るシリコーン化合物としては、例えばポリプロピレンオキシド改質ポリジメチルシロキサンが挙げられるが、しかしエチレンオキシドまたはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物も用い得る。エチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドレベルは、シリコーンの分散性特徴を妨げないよう十分低い必要がある。これらの物質は、ジメチコーンコポリオールとしても知られている。

### 【0209】

その他のシリコーン化合物としては、アミノ置換物質が挙げられる。適切なアルキルアミノ置換シリコーン化合物としては、次式(II)で表されるものが挙げられる：

### 【0210】

#### 【化51】



### 【0211】

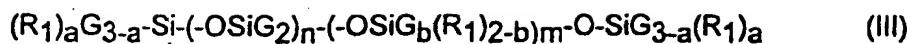
(式中、RはCH<sub>3</sub>またはOHであり、xおよびyは分子量に応じた整数であり、平均分子量は約5,000～10,000である)。これらのポリマーは、「アモジメチコーン」としても知られている。

### 【0212】

適切なアミノ置換シリコーン流体としては、式(III)で表されるものが挙げられる：

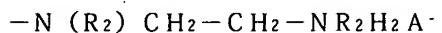
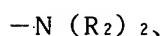
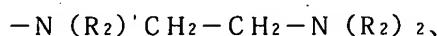
### 【0213】

## 【化52】



## 【0214】

(式中、Gは水素、フェニル、OH、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルキル、好ましくはメチルからなる群から選択され、aは0または1～3の整数を示し、好ましくは0であり、bは0または1を示し、好ましくは1であり、n+mの和は1～2,000、好ましくは50～150の数であり、nは0～1,999、好ましくは49～149の数を示し得るし、mは1～2,000、好ましくは1～10の整数を示し、R<sub>1</sub>は式C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>L (式中、qは2～8の整数であり、Lは以下の基：



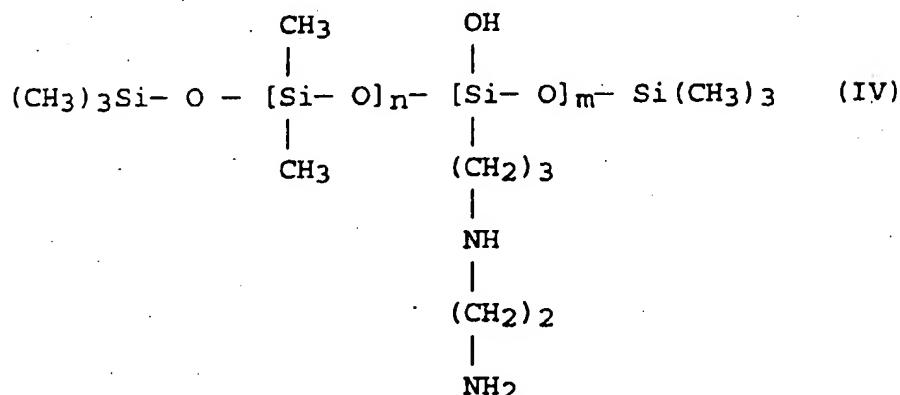
(式中、R<sub>2</sub>は水素、フェニル、ベンジル、飽和炭化水素基、好ましくは炭素数1～20のアルキル基からなる群から選択され、A<sup>-</sup>はハロゲン化物イオンを示す)から選択される)の一価基である)。

## 【0215】

式(III)に対応する特に好ましいアミノ置換シリコーンは、式(IV)の「トリメチルシリルアモジメチコーン」として知られているポリマーである：

## 【0216】

## 【化53】



## 【0217】

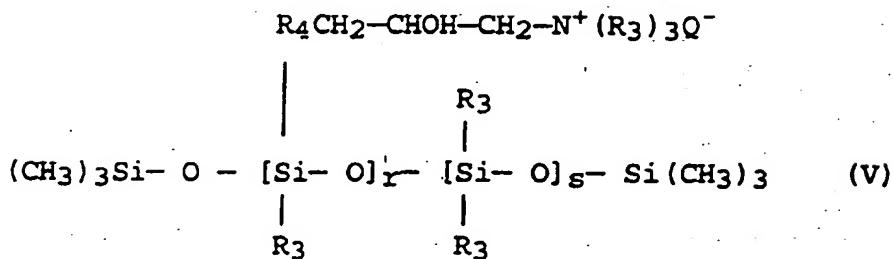
この式中では、nおよびmは所望の化合物の正確な分子量によって選択される。

## 【0218】

用い得るその他のアミノ置換シリコーンポリマーは、式(V)で表される：

## 【0219】

## 【化54】



## 【0220】

(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～18の一価炭化水素基、好ましくはアルキルまたはアルケニル基、例えばメチルを表し；R<sup>4</sup>は炭化水素基、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>のアルキレン基またはC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>、さらに好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルキレンオキシ基を表し；Q<sup>-</sup>はハロゲン化物イオン、好ましくは塩化物であり；rは2～20、好ましくは2～8の平均統計値を表し；sは2～200、好ましくは20～50の平均統計値を表す)。この種類の好ましいポリマーは、「U C A RシリコーンA L E 5 6」の名称でUnion Carbideから入手可能である。

## 【0221】

適切な不揮発性分散シリコーン化合物を開示する参考文献としては、米国特許第2,826,551号(Geen)、米国特許第3,964,500号(Drakoff、1976年6月22日発行)、米国特許第4,364,837号(Pader)および英国特許第849,433号(Woolston)が挙げられる(これらの記載内容をすべて、援用して本文の一部とする)。Petrarch Systems, Inc., 1984により分類された「Silicon Compounds」も援用して本文の一部とする。この文献は、適切なシリコーン化合物の広範囲であるが排他的ではない一覧表を提供する。

## 【0222】

特に有用であり得る別の不揮発性分散シリコーンは、シリコーンゴムである。

「シリコーンゴム」という用語は、本明細書中で用いる場合、25℃で1,000,000センチストークス以上の粘度を有するポリオルガノシロキサン物質を意味する。本明細書に記載したシリコーンゴムは、前記のシリコーン化合物と多少の重複をも有し得る、と認識される。この重複は、これらの物質のいかなるものも限定するものではない。シリコーンゴムは、Petrarchにより記載されており、その他の例としては、米国特許第4,152,416号（Spitzer等、1979年5月1日発行）およびNoll, Walter, Chemistry and Technology of Silicones, New York: Academic Press 1968が挙げられる。General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE 30, SE 33, SE54 and SE76もシリコーンゴムを記載している（これらの記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）。「シリコーンゴム」は、典型的には、約200,000を越える、一般的には約200,000～約1,000,000の高分子量を有する。特定の例としては、ポリジメチルシロキサン、ポリ（ジメチルシロキサンメチルビニルシロキサン）コポリマー、ポリ（ジメチルシロキサンジフェニルシロキサンメチルビニルシロキサン）コポリマーおよびそれらの混合物が挙げられる。

### 【0223】

高架橋高分子シロキサン系であるシリコーン樹脂も有用である。架橋は、シリコーン樹脂の製造中に三官能性および四官能性シランの一官能性または二官能性あるいはその両方のシランとの混入により導入される。当業界では十分理解されているように、シリコーン樹脂を生じるために必要な架橋の程度は、シリコーン樹脂に混入される特定のシラン単位によって変わる。概して、乾燥すると剛性または硬質の皮膜を生じるように十分レベルの三官能性および四官能性シロキサンモノマー単位を有し、したがって十分レベルの架橋を有するシリコーン物質は、シリコーン樹脂であると考えられる。酸素原子対ケイ素原子の比率は、特定のシリコーン物質中の架橋レベルを示す。ケイ素原子1個当たり少なくとも約1.1個の酸素原子を有するシリコーン物質は、一般的に本明細書中ではシリコーン樹脂である。好ましくは酸素原子：ケイ素原子の比率は、少なくとも約1.2：1.0である。シリコーン樹脂の製造に用いられるシランとしては、モノメチル、

ジメチル、トリメチル、モノフェニル、ジフェニル、メチルフェニル、モノビニルおよびメチルビニルクロロシランおよびテトラクロロシランが挙げられ、メチル置換シランが最も一般的に利用される。好ましい樹脂は、General Electricにより GE SS 4230 および SS 4267として提供される。市販のシリコーン樹脂は一般に、低粘性揮発性または不揮発性シリコーン流体での溶解形態で供給される。本明細書中で用いられるシリコーン樹脂は、当業者には容易に明らかになるように、このような溶解形態で供給され、本発明の組成物中に混入されるべきである。理論に縛られることなく、シリコーン樹脂は毛髪上でのその他のシリコーン化合物の沈着を増強し、高屈折率容量で毛髪の光輝度を増強し得る、と考えられる。

#### 【0224】

他の有用なシリコーン樹脂は、ポリメチルシルセキオキサンのCTFA名を有する物質のようなシリコーン樹脂粉末であり、これはトスパール（商品名）としてToshiba Siliconesから市販されている。

これらのシリコーン化合物の製造方法は、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 15, Second Edition, pp. 204-308, John Wiley & Sons, Inc., 1989に見出され得る（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）。

#### 【0225】

シリコーン物質およびシリコーン樹脂は特に、「MDTQ」命名法として当業者に周知の速記命名法系により便利に同定され得る。この系の下では、シリコーンは、シリコーンを作り上げる種々のシロキサンモノマー単位の存在によって記載される。要するに、記号Mは一官能性単位  $(CH_3)_3SiO_{0.5}$  を表し；Dは二官能性単位  $(CH_3)_2SiO$  を表し；Tは三官能性単位  $(CH_3)_2SiO_{1.5}$  を表し；Qはクアドリーまたはテトラ（四）官能性単位  $SiO_2$  を表す。単位記号のダッシュ、例えばM'、D'、T' およびQ' はメチル以外の置換基を表し、各々の発生に関して特に定義されねばならない。典型的な代替的置換基としては、ビニル、フェニル、アミノ、ヒドロキシ等のような基が挙げられる。シリコーンにおける各々の種類の単位の総数またはその平均を示す記号の下付用語に関し

て、あるいは分子量と組合せて特に示される比として、種々の単位のモル比は、MDTQ系においてシリコーン物質の説明を完結する。シリコーン樹脂におけるT、Q、T'および／またはQ'対D、D'、Mおよび／またはM'に対する一層高い相対モル量は、一層高いレベルの架橋を示す。しかしながら、前記のように、架橋の全体的レベルは酸素対ケイ素比によっても示される。

#### 【0226】

本明細書中で用いるための好ましいシリコーン樹脂は、MQ、MT、MTQ、MQおよびMDTQ樹脂である。したがって、好ましいシリコーン置換基は、メチルである。特に好ましいのは、MQ樹脂であり、この場合、M:Q比は約0.5:1.0～約1.5:1.0であり、樹脂の平均分子量は約1000～約10,000である。

#### 【0227】

##### 非イオン性ポリマー

本明細書中で有用な非イオン性ポリマーとしては、セルロース誘導体、疎水性的改質セルロース誘導体、エチレンオキシドポリマーおよびエチレンオキシド／プロピレンオキシドベースのポリマーが挙げられる。適切な非イオン性ポリマーはセルロース誘導体であり、これには例えればベネセルの商品名を有するメチセルロース、ナトロソルの商品名を有するヒドロキシエチルセルロース、クルセルの商品名を有するヒドロキシプロピルセルロース、ポリスルフ67の商品名を有するセチルヒドロキシエチルセルロース（すべて供給元Herculus）が含まれる。その他の適切な非イオン性ポリマーは、カーボワックス（CARBOWAX）PEG、ポリオックス（POLYOX）WASRおよびユーコンフルード（UCON FLUIDS）（すべてAmerchol）の商品名を有するエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドベースのポリマーである。

#### 【0228】

##### ポリアルキレングリコール

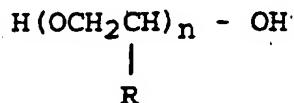
これらの化合物は、毛髪に柔らかい、湿った感じを付与するよう意図される組成物に特に有用である。存在する場合、ポリアルキレングリコールは、典型的には、組成物の約0.025%～約1.5%、好ましくは約0.05%～約1%、さ

らに好ましくは約0.1%～約0.5%のレベルで用いられる。

ポリアルキレンゲリコールは、下記の一般式により特徴付けされる：

【0229】

【化55】



【0230】

(式中、RはH、メチルおよびそれらの混合物からなる群から選択される)。RがHである場合、これらの物質はエチレンオキシドのポリマーであり、これらはポリエチレンオキシド、ポリオキシエチレンおよびポリエチレンゲリコールとしても知られている。Rがメチルである場合、これらの物質はプロピレンオキシドのポリマーであり、これらはポリプロピレンオキシド、ポリオキシプロピレンおよびポリプロピレンゲリコールとしても知られている。Rがメチルである場合、その結果生じるポリマーの種々の位置異性体が存在し得るとも理解される。

【0231】

上述の構造式において、nは約1500～約25,000、好ましくは約2500～約20,000、さらに好ましくは約3500～約15,000の平均値を有する。

【0232】

本明細書中で有用なポリエチレンゲリコールポリマーは、RがHで、nが約2,000の平均値を有するPEG-2M(PEG-2MはポリオックスWSR(商品名)N-10としても知られており、これはPEG-2,000としてUnion Carbideから入手可能である)；RがHで、nが約5,000の平均値を有するPEG-5M(PEG-5MはポリオックスWSR(商品名)N-35およびポリオックスWSR(商品名)N-80としても知られており、これらはともにPEG-5,000およびポリエチレンゲリコール300,000としてUnion Carbideから入手可能である)；RがHで、nが約7,000の平均値を有するPEG-7M(PEG-7MはポリオックスWSR(商品名)N-750としても知られており、Union Carbideから入手可能である)；RがHで、nが約9,

000の平均値を有するPEG-9M(PEG-9MはポリオックスWSR(商品名)N-3333としても知られており、Union Carbideから入手可能である)；そしてRがHで、nが約14,000の平均値を有するPEG-14M(PEG-14MはポリオックスWSR(商品名)N-3000としても知られており、Union Carbideから入手可能である)である。その他の有用なポリマーとしては、ポリプロピレングリコールおよび混合ポリエチレン／ポリプロピレングリコールが挙げられる。

#### 【0233】

##### 定着性ポリマー

本明細書中の組成物は、定着性ポリマーを含み得る。本明細書中で有用な定着性ポリマーは、毛髪にスタイリングまたはセッティング効果を提供するものであり、例えば両性定着性ポリマー、陰イオン性定着性ポリマー、陽イオン性定着性ポリマー、非イオン性定着性ポリマーおよびシリコーングラフト化コポリマーが含まれる。本節の定着性ポリマーは、それらが皮膜形成特徴を有し、本明細書中では定着性ポリマーの3%水性溶液は約2,000cps以下の粘度を提供する点で、前記のコンディショニング剤ポリマーおよび後述する沈澱防止剤ポリマーとは区別できる。

#### 【0234】

定着性ポリマーは、存在する場合は、好ましくは組成物の約0.01重量%～約10重量%のレベルで含まれる。2つまたはそれ以上の定着性ポリマーが用いられる場合、各定着性ポリマーは組成物の約5重量%を超えない。

#### 【0235】

##### 両性定着性ポリマー

本明細書中で有用な両性定着性ポリマーとしては、以下の(1)および(2)に記載したようなベタイン化両性定着性ポリマー、ならびに以下の(3)および(4)に記載したような非ベタイン化両性定着性ポリマーが挙げられる。

#### 【0236】

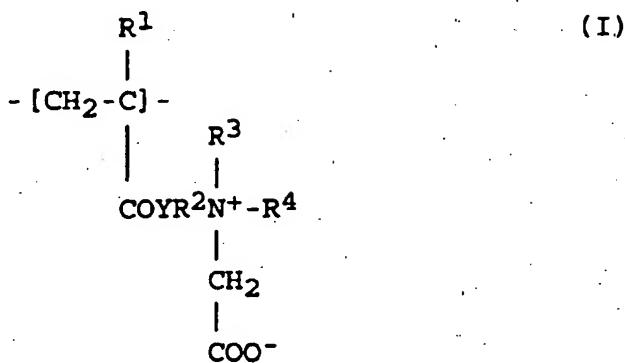
##### ベタイン化両性定着性ポリマー

(1) 本明細書中で有用なのは、少なくとも次式の単位を含有するベタイン化

ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートまたはジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドのポリマーである:

## 【0237】

## 【化56】



## 【0238】

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基を示し、YはOまたは-NH-を示し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに独立に水素または炭素数1～4のアルキルを示し、1つの陽イオン性誘導体は1つ又はそれ以上の脂肪鎖と結合されそして任意に第四級化される少なくとも1つの窒素原子を含有する陽イオン性界面活性剤から成り、あるいはポリアミン、ポリアミノポリアミンまたはポリー(第四アンモニウム)型の陽イオン性ポリマーから成り、このアミンまたはアンモニウム基はポリマー鎖の一部を形成するかまたはそれに結合される)。これらのポリマーは、通常、500～2,000,000の分子量を有する。

## 【0239】

上述の式(I)に対応する単位を含有する両性ポリマーは一般に、前記の式(I)の単位の他に、少なくとも下記式の単位を含有するコポリマーの形態である

## 【0240】

## 【化57】



## 【0241】

(式中、R<sup>1</sup>は前記と同様であり、R<sup>5</sup>は炭素数4～24のアルカリまたはアルケニル基または炭素数4～24のシクロアルキル基を表す)。

前記の単位(I)および(II)の他に、次式の単位を含有するターポリマー、テトラポリマーまたはペンタポリマーを用いることもできる：

## 【0242】

## 【化58】



## 【0243】

(式中、R<sup>6</sup>は好ましくは炭素数1～3のアルキルまたはアルケニル基を示し、R<sup>1</sup>は前記と同様である)。

ポリマーの総重量に対して、式(I)の単位は好ましくは25～45重量%の量で存在し、式(II)の単位は好ましくは5～65重量%の量で存在し、式(III)の単位は好ましくは50重量%までの量で存在する。

## 【0244】

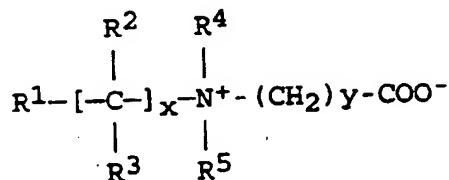
特に好ましいポリマーは、Yが酸素原子であり、R<sup>2</sup>が基—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—を示し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>がメチルを示し、R<sup>5</sup>が炭素数4～18のアルキル基を示し、R<sup>6</sup>が炭素数1～3のアルキル基を示す式(I)、(II)および(III)の単位を含有するコポリマーである。このポリマーの平均分子量は、好ましくは50,000～100,000である。このポリマーは、「ユカフォーマー(Yukaformer)」または「ディアフォーマー(Diaformer)」(供給元Mitsubishi Chemical Corporation)の商品名で販売されている。

## 【0245】

(2) 本明細書中で有用なのは、次式に由来する双性イオン性単位を含有するベタイン化ポリマーである：

## 【0246】

## 【化59】



## 【0247】

(式中、R<sup>1</sup>は重合可能不飽和基、例えばアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミド基を示し、xおよびyは独立に1～3の整数を表し、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は独立に水素、メチル、エチルまたはプロピルを表し、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は独立に、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>の炭素数合計が10を超えないような水素原子またはアルキル基を表す)。

## 【0248】

非常に好ましいベタイン化両性ポリマーとしては、ユカフォーマーSM、ユカフォーマーFH、ユカフォーマー301、ユカフォーマー204WL、ユカフォーマー510、ユカフォーマーM-75、ユカフォーマーR250S、ディアフォーマーZ-SMおよびディアフォーマーZ-W(供給元Mitsubishi Chemical Corporation)のような市販物質が挙げられる。

## 【0249】

非ベタイン化両性定着性ポリマー

(3) 本明細書中で有用なのは、少なくとも1つのカルボキシル基を有するビニルモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸またはαクロロアクリル酸と、ジアルキルアミノアルキルメタクリレートおよびアクリレートならびにジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドおよびーアクリルアミドのような少なくとも1つの塩基性窒素原子を含有する置換ビニル化合物である塩基性モノマーとの共重合から得られる非ベタイン

化両性ポリマーである。

### 【0250】

(4) 有用なのは、以下の：

i) アルキル基により窒素上で置換されるアクリルアミドまたはメタクリルアミドの中から選択される少なくとも1つのモノマー、

ii) 1つ又はそれ以上の反応性カルボキシル基を含有する少なくとも1つの酸性コモノマー、ならびに

iii) アクリルおよびメタクリル酸の第一、第二および第三アミン置換基ならびに第四アンモニウム置換基を有する少なくとも1つの塩基性コモノマー、

例えばエステル

から得られる単位を含有する非ベタイン化両性ポリマーである。

### 【0251】

特に最も好ましいN-置換アクリルアミドまたはメタクリルアミドは、アルキル基が炭素数2～12である群、特にN-エチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミドおよびN-ドデシルアクリルアミド、ならびに対応するメタクリルアミドもである。酸性コモノマーは、特に、アクリル、メタクリル、クロトン、イタコン、マレインおよびフマル酸から選択され、アルキルが1～4の炭素数を有するマレイン酸またはフマル酸のアルキルモノエステルから選択される。

### 【0252】

好ましい塩基性コモノマーは、アミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチルおよびN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

### 【0253】

非常に好ましい非ベタイン化両性ポリマーとしては、市販物質、例えばアンフォマー(AMPHOMER)、アンフォマーSH701、アンフォマー28-4910、アンフォマーLV71およびアンフォマーLV47(供給元National Starch & Chemical)の商品名のオクチルアクリラミン/アクリレート/ブチルアミノエチ

ルメタクリレートコポリマーが挙げられる。

### 【0254】

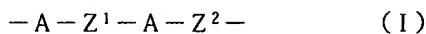
#### 陽イオン性定着性ポリマー

本明細書中で有用な陽イオン性定着性ポリマーは以下のものである：

- (1) ピニルピロリドン／第四級化ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタクリレートコポリマー、例えばガフクアット734および755Nの商品名でGaf Corp.から販売されている；
- (2) 第四アンモニウム基を含有するセルロースエーテル誘導体；
- (3) 陽イオン性多糖；
- (4) 以下の基から選択される陽イオン性ポリマー。;

### 【0255】

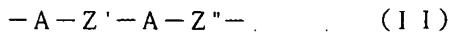
- i) 次式の単位を含有するポリマー：



(式中、Aは2つのアミノ基を含有する基、好ましくはピペラジニル基を示し、 $Z^1$ および $Z^2$ は、独立に主鎖中に炭素数が約7までの直鎖または分枝鎖アルキレン基であり、これは非置換または1つ以上のヒドロキシル基により置換され、また1つ以上の酸素、窒素および硫黄原子、ならびに1～3個の芳香族および／または複素環式環も含有する二価の基を示し、この酸素、窒素および硫黄原子は一般にエーテルまたはチオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アミン、アルキルアミン、アルケニルアミン、ベンジルアミン、アミンオキシド、第四アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステルおよび／またはウレタン基の形態で存在する；

### 【0256】

- ii) 次式の単位を含有するポリマー：



(式中、Aは2つのアミノ基を含有する基、好ましくはピペラジニル基を示し、 $Z'$ は記号 $Z^3$ および $Z^4$ を示すとともに、少なくとも1回は記号 $Z^4$ を示し； $Z^3$ は主鎖中に約7個までの炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖アルキレンまたはヒドロキシアルキレン基である二価の基を示し、 $Z^4$ は主鎖中に炭素数が約7ま

での直鎖または分枝鎖アルキレン基である二価の基であり、これは非置換または1つ以上のヒドロキシル基により置換され、1つ又はそれ以上の窒素原子により遮断され、この窒素原子は炭素数1～4の、好ましくは炭素数4のアルキル鎖により置換され、これは任意に酸素原子により遮断され、任意に1つ又はそれ以上のヒドロキシル基を含有する) ; ならびに、

### 【0257】

i i i) 前記のi) およびii) で示した式(I) および(II) のポリマーの、炭素数1～6のアルキルおよびベンジルハロゲン化物を伴うアルキル化生成物、アルキルトシレートまたはメシレート、ならびに酸化生成物。

### 【0258】

(5) ポリアミンによる酸化合物の多縮合により調製されるポリアミノーポリアミド。酸化合物は、二重結合を含有する有機ジカルボン酸、脂肪族モノカルボン酸およびジカルボン酸、前記の酸のエステル、好ましくは炭素数1～6の低級アルカノールによるエステルならびにそれらの混合物であり得る。ポリアミンは、ビス第一あるいはモノーまたはビス第二ポリアルキレンーポリアミンであって、この場合、このポリアミンの40mol%までがビス第一アミン、好ましくはエチレンジアミンまたはビス第二アミン、好ましくはピペラジンであり、20mol%までがヘキサメチレンジアミンであり得る。

### 【0259】

(6) 前記のポリアミノーポリアミドは、アルキル化および/または架橋され得る。アルキル化は、グリシドール、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはアクリルアミドを用いて実施され得る。架橋は、以下の架橋剤により実施される：

- i) エピハロゲノヒドリン、ジエポキシド、二無水物、不飽和無水物およびビス第一饱和誘導体を、ポリアミドーポリアミンのアミン基当たり0.025～0.35molの架橋剤の割合；
- ii) ビスハロゲノヒドリン、ビスアゼチジニウム化合物、ビスハロゲノアシルジアミンおよびビス第一(アルキルハロゲン化物)；
- iii) ビスハロゲノヒドリン、ビスアゼチジニウム化合物、ビスハロゲ

ノアシルージアミン、ビス-(アルキルハロゲン化物)、エピハロゲノヒドリン  
、ジエポキシドおよびビス-不飽和誘導体を包含する群から選択される化合物と  
、その化合物に対して反応性である二官能性化合物である別の化合物との反応に  
より得られるオリゴマー；ならびに、

## 【0260】

i v) 化合物 i i ) およびオリゴマー i i i ) から選択され、1つ又はそれ  
以上の第三アミン基を含有する化合物であって、好ましくはメチルまたはエチル  
クロリド、プロミド、ヨージド、スルフェート、メシレートおよびトシレート、  
ベンジルクロリド若しくはプロミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシドな  
らびにグリシドールから選択されたアルキル化剤で全体的にまたは部分的にアル  
キル化され得る化合物であり、ここで架橋がポリアミノ-ポリアミドのアミノ基  
当たり0.025~0.35mol、特に0.025~0.2mol、さらに0  
.025~0.1molの架橋剤により実施され得る化合物の四級化生成物。

## 【0261】

(7) ポリアルキレン-ポリアミンとポリカルボン酸とを縮合し、その後に、  
二官能性剤、例えばアルキル基が炭素数1~4で、好ましくはメチル、エチルま  
たはプロピルを示すアジピン酸/ジアルキルアミノヒドロキシアルキル-ジアル  
キレントリアミンコポリマーでアルキル化することにより得られるポリアミノ-  
ポリアミド誘導体。

## 【0262】

有用なポリマーは、カータレチン(Cartaretine) F、F<sup>4</sup>またはF<sup>8</sup>の名称でSAN  
DOZから販売されているアジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピル-ジエ  
チレントリアミンコポリマーである。

## 【0263】

(8) 2つの第一アミン基および少なくとも1つの第二アミン基を含有するポ  
リアルキレンポリアミンと、ジグリコール酸および炭素数3~8の飽和脂肪族ジ  
カルボン酸から選択されたジカルボン酸との反応により得られるポリマーで、ポ  
リアルキレン-ポリアミンとジカルボン酸とのモル比が0.8:1~1.4:1  
であり、その結果生じるポリアミドは、0.5:1~1.8:1のエピクロロヒ

ドリンとポリアミドの第二アミン基とのモル比でエピクロロヒドリンと反応させられる。

【0264】

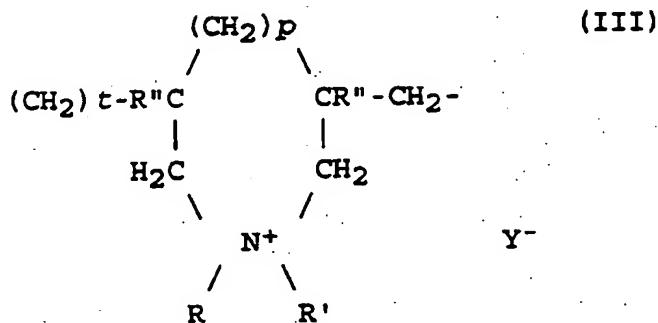
有用なポリマーは、ヘルコセット (HERCOSETT) 57 の名称で Hercules Incorporated から販売されているもの、および P D 170 またはデルセット (DELSETTE) 101 の名称で Hercules から販売されているものである。

【0265】

(9) 一般的に分子量 20,000~3,000,000 の環状ポリマー、例えば、鎖の主構成成分として、式 (III) または (III') に対応する単位を含有するホモポリマー：

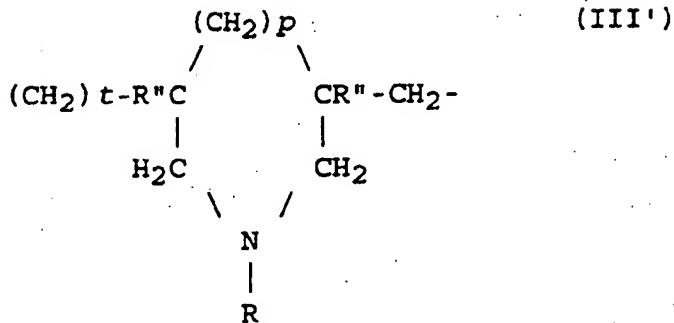
【0266】

【化60】



【0267】

【化61】



【0268】

(式中、p および t は 0 または 1 で、p + t = 1 であり、R'' は水素またはメチルを示し、R および R' は互いに独立に炭素数 1~2 のアルキル基、アルキル

基の炭素数が好ましくは1~5であるヒドロキシルアルキル基、または低級アミドアルキル基を示し、RおよびR'は。それらが結合される窒素原子と一緒になって複素環基、例えばピペリジニルまたはモルホリニルを示すことができ、Yは臭化物、塩化物、酢酸塩、ホウ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、重硫酸塩、重亜硫酸塩、硫酸塩またはリン酸塩である）。式IIIおよびIII'の単位を含有するコポリマーは、アクリルアミドからまたはジアセトンアクリルアミドから誘導された単位も含有し得る。

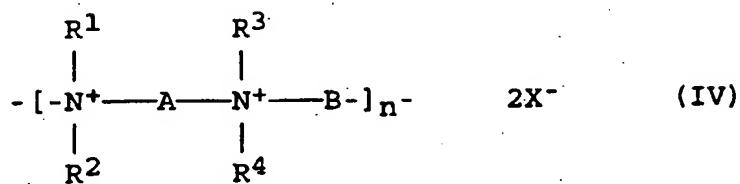
## 【0269】

上述の種類の第四アンモニウムポリマーの中で、好ましいのは、メルクアット(MERQUAT) 100の名称で販売され、分子量が100,000未満であるジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー、および分子量が500,000より大きく、メルクアット550の名称でCALCON Corporationから販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリド／アクリルアミドコポリマーである。

(10) 次式のポリー(第四アンモニウム)化合物：

## 【0270】

## 【化62】



## 【0271】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は独立に、最大炭素数20の脂肪族、脂環式またはアリール脂肪族基、または低級ヒドロキシ脂肪族基、あるいはそれらが結合される窒素と一緒にになって任意に窒素以外の第二異種原子を含有する複素環式環であり、あるいはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は基CH<sub>2</sub>CHR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>（ここで、R<sup>13</sup>は水素または低級アルキルを示し、R<sup>14</sup>はSO、CN、CON(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>、COO R<sup>15</sup>、COR<sup>15</sup>、COOR<sup>17</sup>DまたはCONHR<sup>17</sup>Dを示し、R<sup>15</sup>は低級アルキルを示し、R<sup>16</sup>は水素または低級アルキルを示し、R<sup>17</sup>はアルキレンを示し、

Dは第四アンモニウム基を示す)を示し; AおよびBは独立に、炭素数2~20のポリメチレン基を表し、これは、直鎖または分枝鎖の飽和または不飽和であることができ、主鎖中に挿入されて1つ又はそれ以上の基—CH<sub>2</sub>—Y—CH<sub>2</sub>—(ここで、Yはベンゼン、酸素、硫黄、SO、SO<sub>2</sub>、SS、NR<sup>18</sup>、N<sup>+(R<sup>19</sup>)<sub>2</sub></sup>X<sup>1-</sup>、CHOH、NHCONH、CONR<sup>18</sup>またはCOOを示し、X<sup>1-</sup>は鉱酸または有機酸に由来する陰イオンを示し、R<sup>18</sup>は水素または低級アルキルを示し、R<sup>19</sup>は低級アルキルを示す)を含有することができ、あるいはAとR<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>とは、それらが結合される2つの窒素原子と一緒にになってピペラジン環を形成する。Aが直鎖または分枝鎖の飽和または不飽和のアルキレンまたはヒドロキシアルキレン基を示す場合には、Bもまた基—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—CO—D—OC—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—を示すことができ、この場合、nは分子量が一般的に1,000~100,000であるように選択され、Dは以下のものを示す:

### 【0272】

i) 式—O—Z—O—のグリコール基であり、ここで式中、Zは直鎖または分枝鎖の炭化水素基または以下の式に相当する基を示す:

- [CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—]<sub>x</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—または
- [CH<sub>2</sub>—C(CH<sub>3</sub>)H—O—]<sub>y</sub>—CH<sub>2</sub>—C(CH<sub>3</sub>)H—

(式中、xおよびyは、定義され且つ独特の重合程度を表す1~4の整数を示す);

ii) ビスー第二ジアミン基、例えばピペラジン誘導体;

iii) 式—N—H—Y—NH—のビスー第一ジアミン基であり、ここで式中、Yは直鎖または分枝鎖の炭化水素基を示す)、または二価基—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—S—S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—を示し; あるいは、

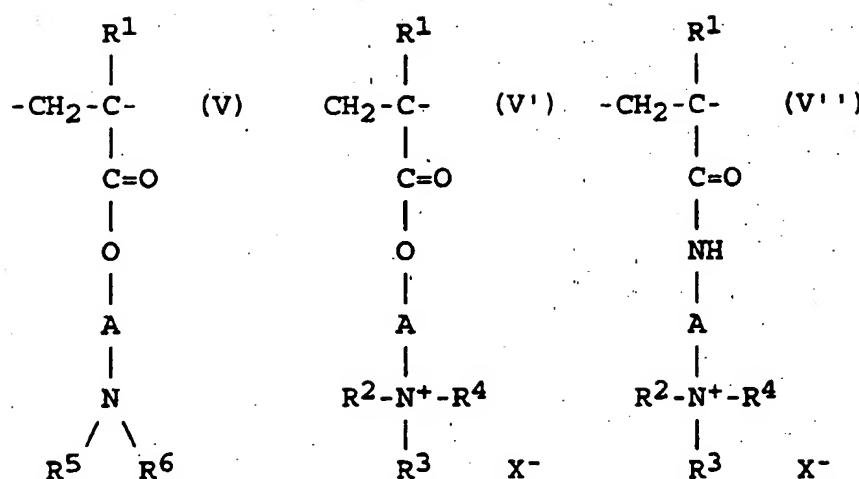
iv) 式—N—H—CO—NH—のウレイレン基)。

### 【0273】

(11) アクリル酸またはメタクリル酸から得られる、以下の少なくとも1つの単位を含有するホモポリマー:

### 【0274】

### 【化63】



## 【0275】

(式中、R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>であり、Aは直鎖または分枝鎖の炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～4のヒドロキシアルキル基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は独立に炭素数1～18のアルキル基、またはベンジル基を示し、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はHまたは炭素数1～6のアルキルを示し、Xはメトスルフェートまたはハロゲン化物、例えば塩化物または臭化物を示す)。

## 【0276】

用い得る単数または複数のコモノマーは、典型的には以下の族に属する：アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンーアクリルアミド、1つ又はそれ以上の低級アルキルによって窒素上で置換されたアクリルアミドおよびメタクリルアミド、アクリルおよびメタクリル酸のアルキルエステル、ビニルピロリドンおよびビニルエステル。

## 【0277】

有用なポリマーは、テテン(Teten) 205、210、220および240の名称でHerculesから販売されているCTFA名クアテルニウム38、37、49および42のアクリルアミド／β-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルフェートコポリマー、並びにカトレックス(Catrex)の名称でNational Starch & Chemicalsから販売されているアミノエチルアクリレートホスフェート／アクリレートコポリマー、10,000～1,000,000の、好ましくは15,000～500,000の分子量を有し、少なくとも1つの化粧品モノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレングリコ-

ルおよび多不飽和架橋剤の共重合から得られる架橋グラフト陽イオン性コポリマー

一、例えばアモジメチコーン (AMODIMETHICONE) という名称で C T F A 辞典に記載されているもの、例えばダウコーニング 929 陽イオン性エマルジョンの名称でその他の成分との混合物として市販されている製品である。

#### 【0278】

(12) 用い得るその他の陽イオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミン、鎖中にビニルピリジン単位またはビニルピリジニウム単位を含有するポリマー、ポリアミンとエピクロロヒドリン、ポリー(第四ウレイン) およびキチン誘導体の縮合物である。

#### 【0279】

非常に好ましい陽イオン性定着性ポリマーとしては、商品名セルクアット H 100 およびセルクアット (CELQUAT) L 200 (National Starch & Chemicals) のポリクアテルニウム 4、および商品名ガフクアット (GAFQUAT) 755 N (ISP) のポリクアテルニウム 11 のような市販物質が挙げられる。

#### 【0280】

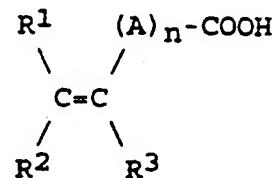
##### 陰イオン性定着性ポリマー

本明細書中で有用な陰イオン性定着性ポリマーとしては、カルボン酸、スルホン酸またはリン酸に由来する単位を含有するポリマーが挙げられ、通常は 500 ~ 5,000,000 の分子量を有する。これらのポリマーは、水溶性ポリマーであって、この溶解性は中和により得られるものであり得る。

カルボン酸基は、次式に対応するもののような不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸により提供され得る：

#### 【0281】

##### 【化64】



#### 【0282】

(式中、nは0または1~10の整数であり、Aは、任意に飽和基の炭素原子と、またはnが1より大きい場合には、異種原子、例えば酸素または硫黄を介して隣接メチレン基と結合するメチレン基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子あるいはフェニルまたはベンジル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子、低級アルキル基またはカルボキシリ基を示し、R<sup>3</sup>は水素原子、低級アルキル基、CH<sub>2</sub>COOH、あるいはフェニルまたはベンジル基を示す)。

#### 【0283】

本発明によれば、カルボン酸基を含有する好ましいポリマーは以下のものである：

(1) アクリル酸またはメタクリル酸あるいはそれらの塩のホモポリマーまたはコポリマー、特にベルシコール(VERSICOL) EまたはKおよびウルトラホールド(ULTRAHOLD)の名称でBASFから、ダーバン(DARVAN) N o. 7の名称でVan der Biltから販売されているもの；レテン(RETEN) 421、423または425の名称でHERCULESからそのナトリウム塩の形態で販売されているアクリル酸／アクリルアミドコポリマー；そしてヒダゲン(HYDAGEN)の名称でHENKELから販売されているポリヒドロキカルボン酸のナトリウム塩。

#### 【0284】

(2) アクリルまたはメタクリル酸とモノエチレン系モノマー例えばエチレン、スチレン、ビニルまたはアリルエステルあるいはアクリルまたはメタクリル酸エステルとのコポリマーであり、これは任意に、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール上にグラフト化され、任意に架橋される。その他のこのようなコポリマーは、任意にそれらの鎖中にN-アルキル化および／またはN-ヒドロキシル化アクリルアミド単位を含有する。例えばクアドラマー(QUADRAMER) 5の名称でAmerican Cyanamidから販売されているもの。

#### 【0285】

(3) クロトン酸から誘導されたコポリマー、例えばそれらの鎖中にビニルアセテートまたはプロピオネート単位、ならびに任意にその他のモノマー、例えば適切な場合には、グラフト化および架橋されるこれらのポリマーに関して炭素数が少なくとも5の炭化水素鎖を有する飽和直鎖または分枝鎖カルボン酸のアリル

またはメタリルエステル、ビニルエーテルまたはビニルエステル、あるいは $\alpha$ -または $\beta$ -環状カルボン酸のビニル、アリルまたはメタリルエステルのようなその他のモノマーを含有するもの。この場合の例としては、レシン(RESYN) 28-2930、28-2913および28-1310の商品名でNational Starch & Chemicalsから販売されているものが挙げられる。

#### 【0286】

(4) マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸または無水物と、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハロゲン化物、フェニルビニル誘導体、アクリル酸およびそのエステルとのポリマー、例えばガントレツ(GANTREZ) A、SPおよびEPの名称でISPから販売されているもの。その他のポリマーとしては、この種類に含まれるのは、マレイン酸、シトラコン酸およびイタコン酸無水物とアリルまたはメタリルエステルとの、任意にアクリルアミドまたはメタクリルアミド基を有するコポリマー、あるいは $\alpha$ -オレフィン、アクリルまたはメタクリル酸エステル、それらの鎖中のアクリルまたはメタクリル酸あるいはビニルピロリドン単位とのコポリマーで、無水基はモノエステル化またはモノアミド化され得る。

#### 【0287】

(5) カルボキシレート基を含有するポリアクリルアミド。スルホン酸基を包含するポリマーとしては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、リグノスルホン酸またはナフタレンスルホン酸単位を含有するポリマーが挙げられる。これらのポリマーは、特に以下のなかから選択される：

#### 【0288】

i) 分子量1,000~10,000のポリビニルスルホン酸塩、ならびに不飽和コモノマー、例えばアクリルまたはメタクリル酸あるいはそのエステルとの、置換または非置換アクリルアミドまたはメタクリルアミド、ビニルエステル、ビニルエーテルおよびビニルピロリドンとのコポリマー。

ii) ポリスチレンスルホン酸塩、例えばフレキサン500および130の名称でNational Starch & Chemicalsから販売されているナトリウム塩。

#### 【0289】

i i i) リグニンから得られるスルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、特にカルシウムリグノスルホネートまたはナトリウムリグノスルホネートで、例えばマラスパース C-21 の名称で American Can Co. から販売されている製品、および Avebene から販売されている C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub> の製品。

i v) 塩化アルキルナフタレンスルホン酸単位を含有するポリマー、例えば ダーバン No. 1 の名称で Van der Bilt から販売されているナトリウム塩。

#### 【0290】

陰イオン性モノマーを含む本明細書中の陰イオン性毛髪定着性ポリマーは、好ましくは、液体毛髪用化粧品組成物のシャンプー除去能力を補助するために、少なくとも部分的中和形態で用いられる。組成物中では、ポリマーの中和は、無機塩基、好ましくは KOH の使用により成し遂げられる。しかしながら、有機塩基、好ましくは AMP (アミノメチルプロパノール) ならびに無機および有機塩基の混合物を用いても、ヘアスタイリング組成物中での中和の所望のレベルをもたらし得る。全体で、使用される各ポリマーの酸性モノマーの約 50% ~ 約 100%、好ましくは約 70% ~ 約 100%、最も好ましくは約 80% ~ 約 100% が 塩基で中和されるべきである。

#### 【0291】

有機または無機の慣用的に用いられる如何なる塩基も、それらが本明細書中に明記されたように用いられる場合、酸性ポリマーの中和のために用い得る。アルカリ、アルカリ土類およびアミノアルコールの水酸化物は、適切な中和剤である。

#### 【0292】

本発明の組成物中に含まれ得る適切な有機中和剤の例としては、アミン、特にアミノアルコール、例えば 2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール (AMPD)、2-アミノ-2エチル-1, 3-プロパンジオール (AEPD)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)、2-アミノ-1-ブタノール (AB)、モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、モノイソプロパノールアミン (MIPA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)、トリイソプロパノールアミン

(T I P A)、ジメチルステアラミン (D M S) およびアミノメチルプロパノール (A M P) ならびにそれらの混合物が挙げられる。

### 【0293】

本発明のヘアケア組成物中に用いるための好ましい中和剤は、水酸化カリウムおよびナトリウムである。

非常に好ましい陰イオン性定着性ポリマーとしては、レシン28-2930、レシン28-2913およびレシン28-1310の商品名でNational Starch & Chemicalsから販売されているビニルアセテート／クロトン酸／ビニルネオデカノエートコポリマーおよびビニルアセテート／クロトン酸コポリマー、ならびにルビマー (LUVIMER) 100P、ウルトラホールド8およびウルトラホールドストロング (ULTRAHOLDSTRONG) の商品名でBASF Corporationから販売されているアクリレートコポリマーおよびアクリレート／アクリルアミドコポリマーのような市販物質が挙げられる。

### 【0294】

#### 非イオン性定着性ポリマー

本明細書中で有用な非イオン性定着性ポリマーは、ビニルピロリドンまたはビニルカプロラクタムのホモポリマー、およびビニルピロリドンとビニルアセートとのコポリマー、例えばスピスコルK等級およびルビスコルVA等級 (BASF Corporation) の商品名を有するものである。

### 【0295】

#### シリコーニングラフト化コポリマー

本明細書中で有用なシリコーニングラフト化コポリマーとしては、ビニル高分子主鎖 (A および B モノマー) を有し、重量平均分子量約1,000～約50,000のポリジメチルシロキサンマクロマー (Cマクロマー) をこのような主鎖にグラフトしたものが挙げられる。好ましくは、これらのコポリマーは、約50.0%～約99.9%のA および B モノマーの組合せと、約0.1%～約50.0%のCマクロマーとを含有し、この場合、A は親油性低極性フリーラジカル的重合性ビニルモノマー、例えばメタクリルまたはアクリル酸エステルであり、B は親水性極性モノマーであって、A と共に重合され、例えばアクリル酸、N, N-ジ

メチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ビニルピロリドン、または第四級化ジメチルアミノエチルメタクリレートであり、Cはポリジメチルシロキサンを基礎にして約1,000～約50,000の重量平均分子量を有するシリコーン含有マクロマーである。好ましいシリコーングラフト化コポリマーは、約-20°Cより高いTgと、約10,000～約1,000,000の分子量を有するものである。

#### 【0296】

本明細書中で適切なシリコーングラフト化コポリマーは、下記に列挙したものであり、この場合、数字はコポリマー中のモノマーとマクロマーの重量比を示し、シリコーンマクロマーS1は分子量約20,000のジメチルポリシロキサンであり、シリコーンマクロマーS2は分子量約10,000のジメチルポリシロキサンである：

#### 【0297】

1) 20/63/17のアクリル酸/t-ブチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約100,000。

2) 10/70/20のジメチルアクリルアミド/イソブチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約400,000。

3) 60/20/20のジアリルジメチルアンモニウムメタクリレート/イソブチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約500,000。

4) 40/40/20のアクリル酸/メチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS1であり、これはコポリマー分子量約400,000。

5) 10/70/20のアクリル酸/t-ブチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS1であり、これはコポリマー分子量約300,000。

#### 【0298】

6) 25/65/10のアクリル酸/イソプロピルメタクリレート/シリコーンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約200,000。

7) 60/25/15のN,N'-ジメチルアクリルアミド/メトキシエチル

メタクリレート／シリコーンマクロマーS 1であり、これはコポリマー分子量約200,000。

8) 12/64/4/20のN, N'-ジメチルアクリラミド／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルメタクリレート／シリコーンマクロマーS 1であり、これはコポリマー分子量約300,000。

9) 30/40/10/20のN, N'-ジメチルアクリラミド／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルメタクリレート／シリコーンマクロマーS 1であり、これはコポリマー分子量約300,000。

10) 80/20のt-ブチルアクリレート／シリコーンマクロマーS 2であり、これはコポリマー分子量約150,000。

#### 【0299】

##### 散乱粒子

本発明の別の態様では、本発明のヘアケア組成物は、少なくとも約0.03μm、好ましくは約0.03μm～約50μm、さらに好ましくは約0.1μm～約50μmの平均粒子サイズを有する散乱粒子を包含する。散乱粒子は、それらが上述で説明したような必要粒子サイズを満たしさえすれば、ヘアケア組成物中で用いるための、相溶性で、安定且つ安全な如何なる化合物でもあり得る。粒子のサイズは、それらが有効な多光散乱を提供し、それによりUV線照射路を延長するように、選択される。したがって、これらの散乱粒子は、蛍光増白剤のUV線吸光度を増強する。蛍光増白剤と散乱粒子の組合せを包含するヘアケア組成物は、有効なUV線防御を提供する。

#### 【0300】

好ましくは、本発明の散乱粒子は、ヘアケア組成物の約0.01%～約20%、さらに好ましくは約0.05%～約1.5%のレベルで含まれる。

#### 【0301】

本明細書中で有用な散乱粒子としては、シリコーン、油、抗菌剤、結晶沈澱防止剤、金属酸化物およびそれらの混合物が挙げられる。これらの化合物はUV線散乱効果を提供するだけでなく、化合物の特徴によるその他の利点も提供し得る、と当業者には理解される。例えば、シリコーンおよび油はヘアコンディショニ

ング効果を提供し、そして金属酸化物は審美的効果を提供し得る。

### 【0302】

#### シリコーン散乱粒子

本明細書中で有用なシリコーン散乱粒子としては、それが必要粒子サイズを有する限り、コンディショニング剤の項で上述したような任意のシリコーン化合物が挙げられる。

本明細書中で適している市販のシリコーン散乱粒子としては、平均粒子サイズ約 $0.25\mu m$ のシリコーンエマルションSM2169 (G.E.から入手可能)、平均粒子サイズ約 $1.5\mu m$ のシリコーンブレンドSE76 (G.E.)、平均粒子サイズ約 $0.5\mu m$ のシリコーンエマルションX65-4829 (Toshiba Siliceneから入手可能)、平均粒子サイズ約 $10\mu m \sim 30\mu m$ の15/85シリコーンブレンド (Shinetsu) が挙げられる。

### 【0303】

#### 油散乱粒子

本明細書中で有用な油散乱粒子としては、約 $25^{\circ}C$ 以下の融点を有し、そして必要粒子サイズを有するものが挙げられる。油は、揮発性または不揮発性であってもよい。いくつかの油は、コンディショニング剤の項に上述したものと同一化合物であってもよい。

本明細書中で有用な油としては、脂肪酸、脂肪酸誘導体および炭化水素が挙げられる。

### 【0304】

本明細書中で有用な脂肪酸は、炭素数約 $10 \sim 約30$ 、好ましくは約 $12 \sim 約22$ 、さらに好ましくは約 $16 \sim 約22$ のものである。これらの脂肪酸は直鎖または分枝鎖酸であることができ、飽和または不飽和であることができる。適切な脂肪酸には、例えば、オレイン酸、リノール酸、イソステアリン酸、リノレン酸、エチルリノレン酸、エチルリノレン酸、アラキドン酸およびリシノール酸が挙げられる。

### 【0305】

脂肪酸誘導体としては、メチルリノレート、エチルリノレート、イソプロ

ピルリノレエート、イソデシルオレエート、イソプロピルオレエート、エチルオレエート、オクチルドデシルオレエート、オレイルオレエート、デシルオレエート、ブチルオレエート、メチルオレエート、オクチルドデシルステアレート、オクチルドデシルイソステアレート、オクチルドデシルイソパルミテート、オクチルイソペラルゴネート、オクチルペラルゴネート、ヘキシリイソステアレート、イソプロピルイソステアレート、イソデシルイソノナノエート、オレス-2、ペントエリトリトールテトラオレエート、ペントエリトリトールテライソステアレート、トリメチロールプロパントリオレエートおよびトリメチロールプロパントリイソステアレートが挙げられる。

### 【0306】

本明細書中で有用な炭化水素としては、飽和または不飽和であり得る直鎖、環状および分枝鎖炭化水素が挙げられる。これらの炭化水素は、約12～約40、好ましくは約12～約30、そして好ましくは約12～約22の炭素数を有する。アルケニルモノマーの高分子炭化水素、例えばC<sub>2-6</sub>のアルケニルモノマーのポリマーも本明細書中に包含される。これらのポリマーは、直鎖または分枝鎖ポリマーであることができる。直鎖ポリマーは、典型的には、相対的に長さが短く、上述のような炭素数総数を有する。分枝鎖ポリマーは、実質的に高級鎖長を有することができる。このような物質の数平均分子量は広範に変わり得るが、しかし典型的には約500、好ましくは約200～約400、さらに好ましくは約300～約350である。種々の等級の鉱油も、本明細書中で有用である。鉱油は、石油から得られる炭化水素の液体混合物である。適切な炭化水素物質の特定の例としては、パラフィン油、鉱油、ドデカン、イソドデカン、ヘキサデカン、イソヘキサデカン、エイコセン、イソエイコセン、トリデカン、テトラデカン、ポリブテン、ポリイソブテンおよびそれらの混合物が挙げられる。本明細書中の使用に好ましいのは、鉱油、イソドデカン、イソヘキサデカン、ポリブテン、ポリイソブテンおよびそれらの混合物からなる群から選択される炭化水素である。

### 【0307】

本明細書中で適した市販の油散乱粒子としては、約1μm～約10μmの平均粒子サイズを有するAmercholから得られる鉱油が挙げられる。

## 【0308】

抗菌剤散乱粒子

本明細書中で有用な抗菌剤散乱粒子としては、ピリジンチオニン塩、例えば亜鉛、スズ、カドミウム、マグネシウム、アルミニウムおよびジルコニウムの1-ヒドロキシー-2-ピリジンチオニン塩、硫化セレン、硫黄、オクトピロックスおよびプロピルパラベンが挙げられる。

本明細書中に適した市販の抗菌剤散乱粒子としては、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有する01inから入手可能な亜鉛ピリジンチオニンが挙げられる。

## 【0309】

結晶沈澱防止剤散乱粒子

本明細書中の結晶沈澱防止剤散乱粒子としては、アシル誘導体、脂肪酸のアルカノールアミド、ならびにN, N-ジヒドロカルビルアミド安息香酸およびその可溶性塩が挙げられる。本明細書中で有用なアシル誘導体としては、エチレングリコールステアレート、モノおよびジステアレートの両方、長鎖アミンオキシド、例えば、アルキル( $C_{16} \sim C_{22}$ )ジメチルアミンオキシド、例えばステアリルジメチルアミンオキシドならびにそれらの混合物が挙げられる。シャンプー組成物中に用いる場合、これら的好ましい沈澱防止剤は、結晶形態で組成物中に存在する。これらの沈澱防止剤は、米国特許第4,741,855号に記載されている。本明細書中で有用な脂肪酸のアルカノールアミドとしては、炭素数約16～約22、さらに好ましくは約16～18のものが挙げられる。その好ましい例としては、ステアリン酸モノエタノールアミド、ココモノエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸モノイソプロパノールアミドおよびステアリン酸モノエタノールアミドステアレートが挙げられる。本明細書中で有用なN, N-ジヒドロカルビルアミド安息香酸およびその可溶性塩としては、N, N-ジ(水素化) $C_{16}$ 、 $C_{18}$ および獣脂アミド安息香酸種が挙げられる。

## 【0310】

本明細書中に適した市販の結晶沈澱防止剤散乱粒子としては、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有するTh. Goldschmidt AGから入手可能な商品名EGDSのエチレングリコルジステアレートが挙げられる。

## 【0311】

金属酸化物散乱粒子

本明細書中で有用な金属酸化物散乱粒子としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化コバルト、酸化スズ、シリケートおよびそれらの合金化合物、マイカ、チタン化マイカおよびクレー、例えばモンモリロナイト、ゼオライト、ベイデライト、ノントロナイト、サポナイト、バーミキュライト、カオリナイトおよびペントナイトが挙げられる。

本明細書中に適した市販の金属酸化物散乱粒子としては、約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有するMerckから入手可能な商品名チミロン (Timiron) MP-100 5のチタン化マイカ、ならびに約 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有するGelnhiteから入手可能な商品名サザーンクレーのモンモリロナイトが挙げられる。

## 【0312】

担体

本明細書中の組成物は、担体を包含し得る。担体のレベルおよび種は、他の構成成分との相溶性および製品の所望の特徴により選択される。例えば、低沸点を有する高パーセンテージの揮発性溶媒および／または液体発泡剤は、毛髪上に残留されることを目的とする製品形態のために適切に用いられる。一方、揮発性および不揮発性溶媒の水溶液は、本製品で毛髪を洗浄または処理後に毛髪からリンスオフされることを目的とする製品形態のために適切に用いられる。

## 【0313】

本発明で有用な担体としては、揮発性溶媒、不揮発性溶媒、液体発泡剤およびそれらの混合物が挙げられる。

本明細書中で有用な揮発性溶媒としては、水および炭素数 $1\sim 3$ の低級アルキルアルコールおよび炭素数約 $5\sim 8$ の炭化水素が挙げられる。好ましい揮発性溶媒は、水、エタノール、イソプロパノール、ペンタン、ヘキサンおよびヘプタンである。本明細書中で有用な水としては、脱イオン水、および無機陽イオンを含有する天然水源からの水が挙げられる。脱イオン水が好ましい。

## 【0314】

本明細書中で有用な不揮発性溶媒としては、炭素数が3より大きいアルキルア

ルコール、多価アルコールが挙げられる。本明細書中で有用な多価アルコールとしては、1, 2-プロパンジオールまたはプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ヘキシレンジグリコール、グリセリン、ジエチレンジグリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブチレンジグリコールおよび1, 4-ブチレンジグリコールが挙げられる。

### 【0315】

液体発泡剤は、ムースおよびヘアスプレー製品形態のために用い得る。液体発泡剤は、本発明で用いる場合、残りの構成成分、包装および製品を立てて使うかまたは逆さにして使うといった変数により選択される。

### 【0316】

本明細書中で有用な液体発泡剤としては、フルオロ炭化水素、例えばDuPontから入手可能なジフルオロエタン152a、ならびにプロパン、イソブタン、n-ブタンのような炭化水素、LPG（液体石油ガス）、二酸化炭素、亜酸化窒素、窒素および圧縮空気のような炭化水素の混合物が挙げられる。

### 【0317】

#### 付加的構成成分

本発明の組成物は、最終生成物の所望の特徴によって当業者が選択し得る種々の付加的構成成分を含み得る。付加的構成成分としては、例えば多価金属陽イオンおよびその他の付加的構成成分が挙げられる。

### 【0318】

#### 多価金属陽イオン

適切な多価金属陽イオンとしては、二価および三価金属が挙げられるが、二価金属が好ましい。金属陽イオンの例としては、アルカリ土類金属、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛および銅、ならびに三価金属、例えばアルミニウムおよび鉄が挙げられる。好ましいのは、カルシウムおよびマグネシウムである。

多価金属陽イオンは、無機塩、有機塩または水酸化物として付加され得る。多価金属陽イオンは、前記のような陰イオン性界面活性剤との塩としても付加され得る。

### 【0319】

好ましくは、多価金属陽イオンは、無機塩または有機塩として導入される。無機塩としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩または硫酸塩、さらに好ましくは塩化物または硫酸塩が挙げられる。有機塩としては、L-グルタミン酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、コハク酸塩、酢酸塩、フマル酸塩、L-グルタミン酸塩酸塩および酒石酸塩が挙げられる。

### 【0320】

本明細書の組成物中に多価金属陽イオンを導入する方式として陰イオン性界面活性剤の多価塩が用いられる場合には、陰イオン性界面活性剤の一分画だけが多価形態であり得て、残りの陰イオン性界面活性剤は必然的に一価形態で付加される、ということは、当業者には明らかである。

### 【0321】

コンディショニングシャンプー組成物の硬度は、当業界での標準的方法により、例えばエチレンジアミン四酢酸（E D T A）滴定により測定され得る。組成物が、認知可能な色の変化を生じる E D T A 滴定の能力を妨げる染料または他の色物質を含有する場合には、硬度は、妨害染料または色の非存在下で組成物から確定される必要がある。

### 【0322】

#### その他の付加的構成成分

広範な種々のその他の付加的構成成分が、本発明の組成物中に処方され得る。これらの例を以下に示す：その他のコンディショニング剤、例えばペプテイン 2000 (Hormel) の商品名を有する加水分解コラーゲン、E ミックス-d (Eisa i) の商品名を有するビタミン E、パンテノール (Roche)、パンテニルエチルエーテル (Roche)、加水分解ケラチン、タンパク質、植物抽出物および栄養素；担体中に水不溶性構成成分を分散するための乳化界面活性剤；防腐剤、例えばベンジルアルコール、メチルパラベン、プロピルパラベンおよびイミダゾリジニルウレア；p H調整剤、例えばクエン酸、クエン酸ナトリウム、コハク酸、リン酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム；概して、酢酸カリウムおよび塩化ナトリウムのような塩；着色剤、例えば任意の F D & C または D & C 染料；毛髪酸化剤（ブリーチ剤）、例えば過酸化水素、過ホウ酸塩および過硫酸塩；毛髪還元剤、

例えばチオグリコレート；香料；ならびに金属イオン封鎖剤、例えばジナトリウムエチレンジアミンテトラアセテート；紫外線および赤外線遮断および吸収剤、例えばオクチルサリチレート、ならびにフケ防止剤、例えば亜鉛ピリジンチオン。このような任意の成分は一般に、組成物の重量の約0.001重量%～約10.0重量%、好ましくは約0.01重量%～約5.0重量%のレベルで独立に用いられる。

### 【0323】

#### [実施例]

以下の実施例は、本発明の範囲内の実施形態をさらに説明し、実証する。実施例は説明のためにのみ示されており、本発明を限定するものではなく、本発明の精神および範囲を逸脱しない限り、その多数の変更がなされ得る。成分は、以下に別記しない限り、化学名またはCTFA名で同定される。

#### 組成物

### 【0324】

#### 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ジナトリウム-1,4-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル*1	0.50					
4,4'-ビス[(4-アニリノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸*2		0.80				
4-メチル-7,7'-ジヒドロキシクマリン			0.50			
4,4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)スチルベン*3				0.20		
2-(4-スチリル-3スルホフェニル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール					0.25	
2,4-ジメトキシ-6-(1'-ビレニル)-1,3,5-トリアジン*4						0.50
鉛油(1~10μm)*5	0.50					
シリコーンエマルジョン1(0.25μm)*6		1.50				
シリコーンブレンド(15μm)*7			2.00	2.00	2.00	2.00
エチレングリコールジステアレート(10μm)*8	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
チタン化マイカ(15μm)*9				0.50		
亜鉛ピリジンチオン(5μm)*10					0.25	
モンモリロナイト(1~10μm)*11	0.50					0.50
アンモニウムラウレス-3スルフェート	10.00	12.00	10.00	10.00	10.00	10.00
アンモニウムラウリルスルフェート		2.00		2.00	2.00	2.00
N-アシル-L-グルタメートトリエタノールアミン*12	4.00	2.00	2.00			
ナトリウムラウロイルサルコシネット*13			2.00	2.00	2.00	2.00
ラウレス-20*14			0.50			
コカミドプロピルベタイン*15	4.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
アルキルポリグルコシド*16		1.00		0.50	0.50	0.50
コカミドMEA	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
香料	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
DMDMヒダントイン	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
セチルアルコール				0.80	0.80	0.80
ステアリルアルコール				0.20	0.20	0.20
ポリクリアテルニウム-10*17	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
加水分解コラーゲン*20	0.01					
ビタミンE*21	0.01					
パンテノール*22	0.025					
パンテニルエチルエーテル*23	0.225					
モノナトリウムホスフェート	0-1.0	0-1.0	0-1.0	0-1.0	0-1.0	0-1.0
ジナトリウムホスフェート	0-1.0	0-1.0	0-1.0	0-1.0	0-1.0	0-1.0
脱イオン水			100まで調製			

【0325】

【表2】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ジナトリウム-1,4-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル*1		0.30	0.50	
4,4'-ビス[(4-アニリノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸*2	0.80			
2-(4-スチリル-3-スルホフォニル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール				0.40
4,4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)スチルベン*3			0.20	
シリコーンエマルジョン2 (0.5μm)*18	0.20			
シリコーンエマルジョン1 (0.25μm)*6		5.80		
鉛油 (1~10μm)*5		0.50		
15/85シリコーンブレンド(10~30μm)*19			4.20	0.40
チタン化マイカ*9				0.50
モンモリロナイト(1~10μm)*11		0.50		
亜鉛ピリジンチオン(5μm)*10			0.20	
アミノメチルプロパノール*24	0.60			
ベヘニルアルコール*25	0.10			
カルボマ-*26	0.50	0.26		
セチルアルコール*27	0.20		2.50	2.50
セチルヒドロキシエチルセルロース*28				
クエン酸*29		0.10		
L-グルタミン酸*30	0.08		0.64	0.64
オクチルメトキシンナメート*31		0.05		
ペントエリトリールテライソステアレート*32	0.10			
ポリオキシエチレンステアリルエーテル*33			0.50	
ポリエチレングリコール*34	0.50			0.20
ポリクアテルニウム-10*17	1.00			0.20
ステアラミドプロピルジメチルアミン*35	0.20		2.00	2.00
ステアリルアルコール*36	0.20	3.00	4.50	4.50
トリメチロールトリイソステアレート*37				0.25
トリメチロールプロパントリオレート*38	0.10			
防腐剤		0.65		0.53
香料	0.08	0.15	0.20	0.20
脱イオン水		100まで調製		

## 【0326】

定義

\*1 ジナトリウム-1,4-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル：チノパル

C BX (Ciba Geigy)。

\*2 4,4'-ビス[(4-アニリノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ

-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン

酸：チノパルUNPA-GX (Ciba Geigy)。

\*3 4,4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)スチルベン：T

CIから入手可能な4,4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)ス

チルベン

・4 2,4-ジメトキシ-6-(1'-ビレニル)-1,3,5-トリアジン:Ciba

Geigyから入手可能な2,4-ジメトキシ-6-(1'-ビレニル)-1,3,5-ト  
リアジン

・5 鉛油(1~10 μm): Amercholから入手可能な鉛油(1~10 μm)。

・6 シリコーンエマルション(0.25 μm): G.E.から入手可能なSM21

69

・7 シリコーンブレンド(15 μm): G.E.から入手可能なSE76

・8 エチレングリコールジステアレート(10 μm): Th. Goldschmidt AGか  
ら入手可能なEGDS

・9 チタン化マイカ(15 μm): Merckから入手可能なチミロンMP-100

5

・10 亜鉛ピリジンチオ(5 μm): Olinから入手可能な亜鉛ピリジンチオ  
(5 μm)

### 【0327】

・11 モンモリロナイト(1~10 μm): Gelwhiteから入手可能なサザーン  
クレー

・12 N-アシル-L-グルタメートトリエタノールアミン:Ajinomotoから入  
手可能なCT12S

・13 ナトリウムラウロイルサルコシネット: Kawaken Fine Chem.から入手可  
能なソイポン

・14 ラウレス-20:Nikkoから入手可能なBL-20

・15 コカミドプロピルベタイン: Th. Goldschmidt AGから入手可能なテゴベ  
タイン

・16 アルキルポリグルコシド: Henkelから入手可能なプランタケア2000

UP

・17 ポリクアテルニウム-10:Amercholから入手可能なUCAREポリマ  
-LR400

・18 シリコーンエマルション(0.5 μm): Tosil/GEから入手可能なX65

-4829

- \* 19 15/85シリコーンブレンド(10~30 μm) : Shinetsuから入手可能

可能

- \* 20 加水分解コラーゲン: Henkelから入手可能なペプチド 2000

### 【0328】

- \* 21 ビタミンE: Eisaiから入手可能なEミックス-d

- \* 22 パンテノール: Rocheから入手可能

- \* 23 パンテニルエチルエーテル: Rocheから入手可能

- \* 24 アミノメチルプロパノール: Angusから入手可能AMP-レギュラー

- \* 25 ベヘニルアルコール: Wakoから入手可能な1-ドコサノール(97%)

- \* 26 カルボマー: BF Goodrichから入手可能カルボポール 980

- \* 27 セチルアルコール: Shinhon Rikaから入手可能なコノールシリーズ

- \* 28 セチルヒドロキシエチルセルロース: Aqualonから入手可能なポリスルフ

67

- \* 29 クエン酸: Haarman & Reimerから入手可能な無水クエン酸

- \* 30 L-グルタミン酸: コスマティックグレードのL-グルタミン酸。 Ajinomotoにより入手可能。

### 【0329】

- \* 31 オクチルメトキシンナメート: ISPから入手可能なオクチルメトキシンナメート

- \* 32 ペンタエリトリトルテライソステアレート: Kokyu alcoholから入手可能なKAK P T I

- \* 33 ポリオキシエチレンステアリルエーテル: ICIから入手可能なBrij-721

721

- \* 34 ポリエチレングリコール: Amercholから入手可能なWSRN-10

- \* 35 ステアラミドプロピルジメチルアミン: Nikkoから入手可能なアミドアミンMPS

- \* 36 ステアリルアルコール: Shinhon Rikaから入手可能なコノールシリーズ

- \* 37 トリメチロールトリイソステアレート: Shinhonから入手可能なエヌフェルブ TP3S0

\* 38 トリメチロールプロパントリオレエート: Shinihonから入手可能なエヌ  
ジエルブTP3SO

【0330】

調製方法

上述のような実施例1～10の組成物は、当業界で周知の従来の方法により調  
製し得る。適切な方法を以下に記載する。

実施例1～6のシャンプー組成物を以下のように適切に調製する：ポリマーお  
よび界面活性剤を水中に分散して、均質混合物を生成する。この混合物に、シリ  
コーンエマルション（存在する場合は）、香料および塩以外のその他の成分を付  
加する。得られた混合物を攪拌する。存在する場合、シリコーンエマルションを  
、ジメチコーン、少量の洗浄性界面活性剤および水の一部を用いて作る。得られ  
た混合物を次に、熱交換器を通して冷却し、シリコーンエマルション、香料およ  
び塩を付加する。得られた組成物を瓶に注ぎ入れ、シャンプー組成物を製造する

【0331】

あるいは、水および界面活性剤、ならびに溶融する必要のあるその他のあらゆ  
る固体を、温度を上げて、例えば約70℃より高温で一緒に混合して、混合を速  
めて、シャンプーとする。付加的成分をこの熱プレミックスに付加するか、プレ  
ミックスを冷却後に付加する。成分を高温で十分混合した後、高剪断ミルにポン  
プで送り込んで、次に熱交換器を通してそれらを周囲温度に冷却する。組成物中  
に存在する場合、濃縮界面活性剤中に室温で乳化させたシリコーンを冷却ミック  
スに付加する。

【0332】

実施例7～10のコンディショニングヘアスプレー、ローションおよびコンデ  
ィショナーを以下のように適切に製造する：処方物に含まれる場合、高分子物質  
は室温で水中に分散させる。必要な場合、高分子物質、例えばカルボマーおよび  
アクリレート／ステアレス-20メタクリレートコポリマーは、分散後に中和し  
得る。次に混合物を60℃より高温まで加熱し、処方物中に含まれる場合には、  
脂肪アルコールおよび乳化剤を付加する。50℃より低温に冷却後、残りの構成

成分を攪拌しながら付加し、次に約30℃に冷却する。処方物中に含まれる場合には、ここでエタノールを付加する。必要な場合には、トリブレンダーおよびミルを用いて、物質を分散させる。適切な場合、このようにして得られた混合物を噴射剤とともにエアゾール缶に詰め得る。

### 【0333】

実施例1～10は多くの利点を有する。例えば、それらは毎日用い得るし、毛髪に色変化、艶およびUV防御を提供し得る。

### 【0334】

本明細書に記載した実施例および実施形態は説明のためだけのものであり、それらの種々の修正または変更は、その精神および範囲を逸脱しない限り、当業者に示唆される、と理解される。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 97/16406

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 A61K7/13 A61K7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 717 978 A (CURTIS HELENE IND. INC) 26 June 1996 see page 4, line 24-27; claims 1,13,35; examples 35,72	1-19
X	US 4 126 674 A (MAUSNER JACK J) 21 November 1978 see page 4, line 45-58; example 2	1-19
X	WO 94 06409 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 31 March 1994 see examples 1,2	1-10, 13-19
X	GB 1 328 108 A (UNILEVER LTD) 30 August 1973 cited in the application see page 1, line 65-92; claim 6	1,2,6, 16,19
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"U" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
25 June 1998	02/07/1998	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Veronese, A	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/US 97/16406

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 307 639 A (GEN ELECTRIC) 4 June 1997 cited in the application see page 8, line 3 - page 9, line 14; claims 1-9,11,12	1-5, 16-18
X	US 3 658 985 A (OLSON FRANK WESLEY JR ET AL) 25 April 1972 cited in the application see column 1, line 62 - column 2, line 27; claims 1-13; examples 1-5	1-5, 16-18
X	GB 746 864 A ((COLGATE PALMOLIVE)) 21 March 1956 see column 1, line 11-24 see column 2, line 59 - column 3, line 69 see claims; examples 1-3	1-5, 16-18
X	US 4 312 855 A (GRAND PAUL S) 26 January 1982 cited in the application see column 5, line 45 - column 7, line 3 see claims; example 11 * Table III *	1-5, 16-18
E	EP 0 834 303 A (KAO CORP) 8 April 1998 see examples 9,13	1-5, 16-18
X	US 3 577 528 A (EDMAN WALTER W ET AL) 4 May 1971 cited in the application see example 7	1-5, 16-18
X	CA 1 255 603 A (COSMEPRO INC LAB) 13 June 1989 cited in the application see page 3, line 13 - page 4, line 9; claims 1-16	1-5, 16-18
X	US 3 810 478 A (OLSON F ET AL) 14 May 1974 see column 5, line 46-52; example 2	1-5, 16-18
X	EP 0 733 355 A (KAO CORP) 25 September 1996 see example 2	1-5, 16-18
X	GB 1 368 316 A (OREAL) 25 September 1974 see example 7	1-5, 16-18
2 X	US 4 676 915 A (STELLENKAMP ROBERT J ET AL) 30 June 1987 see example 2	1-5, 16-18
5		-/-

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No.  
PCT/US 97/16406

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 754 443 A (WELLA AG) 22 January 1997 see claims; examples 26-34	1-5, 16-18
X	US 3 592 581 A (SHANSKY ALBERT ET AL) 13 July 1971 see column 9, line 60-70	1-5, 16-18
X	US 4 938 954 A (GROSS PAUL ET AL) 3 July 1990 see example 5	1-5, 16-18
X	WO 97 18795 A (OREAL ;AUDOUSET MARIE PASCALE (FR); MONDET JEAN (FR)) 29 May 1997 see page 13, line 9-20; example 2	1-6, 8-10, 13-19
X	DE 26 32 810 A (HENKEL KGAA) 26 January 1978 see examples	1-5, 16-18
X	DE 21 60 136 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 20 June 1973 see the whole document	16,17
A	EP 0 336 709 A (DOW CORNING) 11 October 1989 see claims 2,5,20-22	1-19
A	GB 759 385 A (GILLETTE COMPANY) 17 October 1956 see page 2, line 30-70	1-19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 97/16406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0717978 A	26-06-1996	US 5589177 A		31-12-1996
		AU 4026395 A		13-06-1996
		AU 688632 B		12-03-1998
		AU 4027195 A		13-06-1996
		CA 2163854 A		07-06-1996
		CN 1138982 A		01-01-1997
		FI 955866 A		07-06-1996
		NO 954916 A		07-06-1996
		NZ 280599 A		27-07-1997
		ZA 9510058 A		04-06-1996
US 4126674 A	21-11-1978	AR 218450 A		13-06-1980
		AU 508026 B		06-03-1980
		AU 2504877 A		16-11-1978
		BR 7702988 A		20-12-1977
		CA 1091585 A		16-12-1980
		DE 2721278 A		24-11-1977
		FR 2350835 A		09-12-1977
		JP 1391716 C		23-07-1987
		JP 53004010 A		14-01-1978
		JP 61054767 B		25-11-1986
		ZA 7702805 A		26-04-1978
WO 9406409 A	31-03-1994	AU 4928393 A		12-04-1994
		CN 1089830 A		27-07-1994
		MX 9305746 A		31-05-1994
		US 5580494 A		03-12-1996
		ZA 9306928 A		20-03-1995
GB 1328108 A	30-08-1973	DE 2064591 A		15-07-1971
GB 2307639 A	04-06-1997	DE 19646804 A		22-05-1997
		FR 2741261 A		23-05-1997
		JP 9183714 A		15-07-1997
US 3658985 A	25-04-1972	AT 302534 A		15-09-1972
		BE 753955 A		31-12-1970
		CH 531884 A		31-12-1972
		DE 2034295 A		11-02-1971
		DK 125620 B		19-03-1973

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In	International Application No
PCT/US 97/16406	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3658985 A			FR 2053194 A GB 1307644 A NL 7011176 A SE 351564 B ZA 7004430 A	16-04-1971 21-02-1973 01-02-1971 04-12-1972 23-02-1972
GB 746864 A			BE 522974 A FR 1094336 A	18-05-1955
US 4312855 A	26-01-1982		US 3875071 A US 3832310 A AR 196483 A AT 322708 B AU 3452671 A BE 775158 A CA 970909 A CA 955390 A DE 2155224 A FR 2114751 A GB 1357960 A NL 7115801 A SE 401608 B US 3703480 A US 3726815 A	01-04-1975 27-08-1974 06-02-1974 10-06-1975 19-04-1973 01-03-1972 15-07-1975 01-10-1974 18-05-1972 30-06-1972 26-06-1974 18-05-1972 22-05-1978 21-11-1972 10-04-1973
EP 0834303 A	08-04-1998		DE 19640792 C DE 19640831 C	05-03-1998 05-03-1998
US 3577528 A	04-05-1971		DE 1617808 A GB 1152972 A NL 6703673 A	08-04-1971 21-05-1969 28-11-1967
CA 1255603 A	13-06-1989		NONE	
US 3810478 A	14-05-1974		CA 1020464 A GB 1414243 A	08-11-1977 19-11-1975
EP 0733355 A	25-09-1996		DE 19509981 A JP 8259426 A US 5635461 A	19-09-1996 08-10-1996 03-06-1997

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No  
PCT/US 97/16406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1368316	A 25-09-1974	AT 327395	B	26-01-1976
		AU 471629	B	29-04-1976
		AU 3470271	A	03-05-1973
		BE 774082	A	18-04-1972
		CA 968711	A	03-06-1975
		CH 564347	A	31-07-1975
		DE 2151789	A	20-04-1972
		FR 2111698	A	09-06-1972
		LU 61889	A	28-06-1972
		NL 7114310	A	21-04-1972
		US 3989447	A	02-11-1976
US 4676915	A 30-06-1987	IN 172493	A	04-09-1993
		US 4682982	A	28-07-1987
		US 4619775	A	28-10-1986
		AT 395161	B	12-10-1992
		AU 5847686	A	24-12-1986
		BE 904932	A	16-12-1985
		BR 8602787	A	10-02-1987
		DE 3619807	A	18-12-1986
		DK 283386	A	18-12-1986
		EG 17896	A	30-10-1992
		FI 862521	A,B	18-12-1986
		FR 2583425	A	19-12-1986
		GB 2176814	A,B	07-01-1987
		IN 171622	A	28-11-1992
		IN 171860	A	23-01-1993
		JP 61291675	A	22-12-1986
		KR 9405274	B	15-06-1994
		LU 86475	A	13-01-1987
		NL 8601562	A	16-01-1987
		PT 82755	B	13-10-1987
		SE 8602608	A	18-12-1986
		AT 127186	A,B	15-07-1993
		AU 594337	B	08-03-1990
		AU 5723286	A	20-11-1986
		AU 616387	B	31-10-1991
		AU 8192287	A	09-06-1988
		BE 904782	A	17-11-1986
		BE 1000498	A	27-12-1988

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/US 97/16406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4676915 A		CA 1335206 A CA 1284254 A CH 677856 A, B CH 675439 A DE 3615500 A DE 3740193 A FR 2581992 A FR 2609040 A GB 2178028 A, B GB 2198462 A, B IE 59149 B JP 61293285 A JP 63170496 A LU 86428 A LU 87060 A NL 8601258 A NL 8702953 A SE 8602188 A SE 8704852 A US 4764291 A US 4714559 A US 4715970 A	11-04-1995 21-05-1991 15-07-1991 28-09-1990 20-11-1986 16-06-1988 21-11-1986 01-07-1988 04-02-1987 15-06-1988 12-01-1994 24-12-1986 14-07-1988 05-12-1986 14-07-1988 16-12-1986 01-07-1988 17-11-1986 09-06-1988 16-08-1988 22-12-1987 29-12-1987
EP 0754443 A	22-01-1997	DE 19525821 A ES 2098208 T JP 9030937 A	16-01-1997 01-05-1997 04-02-1997
US 3592581 A	13-07-1971	NONE	
US 4938954 A	03-07-1990	DE 3725080 A DE 3864936 A WO 8900845 A EP 0301197 A JP 2515149 B JP 2500105 T	09-02-1989 24-10-1991 09-02-1989 01-02-1989 10-07-1996 18-01-1990
WO 9718795 A	29-05-1997	FR 2741530 A CA 2211797 A EP 0808150 A JP 10502945 T	30-05-1997 29-05-1997 26-11-1997 17-03-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 97/16406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent (family member(s))		Publication date
DE 2632810	A 26-01-1978	NONE		
DE 2160136	A 20-06-1973	US 3712947 A	23-01-1973	
		US 3625976 A	07-12-1971	
EP 0336709	A 11-10-1989	US 4866152 A	12-09-1989	
		CA 1337524 A	07-11-1995	
		JP 2011662 A	16-01-1990	
		JP 2542077 B	09-10-1996	
		US 4982603 A	08-01-1991	
		US 4962177 A	09-10-1990	
GB 759385	A	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## フロントページの続き

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E,  
 DK, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L  
 U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J, C F  
 , C G, C I, C M, G A, G N, M L, M R, N E,  
 S N, T D, T G), A P (G H, K E, L S, M W, S  
 D, S Z, U G, Z W), E A (A M, A Z, B Y, K G  
 , K Z, M D, R U, T J, T M), A L, A M, A T  
 , A U, A Z, B A, B B, B G, B R, B Y, C A,  
 C H, C N, C U, C Z, D E, D K, E E, E S, F  
 I, G B, G E, G H, H U, I D, I L, I S, J P  
 , K E, K G, K P, K R, K Z, L C, L K, L R,  
 L S, L T, L U, L V, M D, M G, M K, M N, M  
 W, M X, N O, N Z, P L, P T, R O, R U, S D  
 , S E, S G, S I, S K, S L, T J, T M, T R,  
 T T, U A, U G, U S, U Z, V N, Y U, Z W

(71)出願人 ONE PROCTER & GAMBL  
 E PLAZA, CINCINNATI,  
 OHIO, UNITED STATES  
 OF AMERICA

(72)発明者 ルオ, シャオチュン  
 日本国兵庫県神戸市東灘区向洋町中5-15  
 -703

(72)発明者 小野 育子  
 日本国兵庫県神戸市東灘区住吉本町3-9  
 -4-102

Fターム(参考) 4C083 AA162 AB211 AB442 AC072  
 AC182 AC302 AC342 AC392  
 AC542 AC582 AC642 AC662  
 AC712 AC782 AC841 AC842  
 AC851 AC852 AC902 AC932  
 AD021 AD022 AD042 AD092  
 AD151 AD152 AD212 AD282  
 AD432 AD662 BB01 BB11  
 BB48 BB53 BB60 CC31 CC33  
 CC38 DD08 DD23 EE07 EE28  
 EE29